

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-002731

(43)Date of publication of application : 09.01.2001

(51)Int.Cl.

C08F 10/02
C08F 4/64
C09B 67/20
// C08L 27/06
G03G 9/08

(21)Application number : 2000-121077

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 17.04.2000

(72)Inventor : TOYODA HIDEO
SAITO JUNJI
MITANI MAKOTO
FUJITA TERUNORI

(30)Priority

Priority number : 11116315 Priority date : 23.04.1999 Priority country : JP

(54) LOW MOLECULAR WEIGHT ETHYLENE-BASED POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject polymer containing a specific unsaturated bond at the one side terminal of the polymer chain and useful for the production of a releasing agent for a toner, a pigment-dispersing agent, and a lubricant for the molding of a vinyl chloride resin by polymerizing ethylene singly or ethylene with a specific α -olefin by using a specific catalyst.

SOLUTION: The objective polymer having a vinyl type or a vinylidene type unsaturated bond at the one side terminal of the polymer chain consists of ethylene singly or ethylene and a 3-10C α -olefin and which satisfies (1) the content ratios of the ethylene unit and the α -olefin unit are 81-100 mol% and 0-19 mol% range, respectively, and (2) its intrinsic viscosity $[\eta]$ measured at 135° C in decalin is 0.01-1.7 dl/g, (3) its molecular weight distribution (Mw/Mn) measured by GPC is ≤ 3 and (4) its number of vinyl groups M and number of vinylidene groups N per 1,000 carbon atoms measured by an infrared absorption method satisfy a relational formula: $M+N \geq 14,000/Mw$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

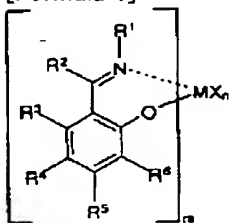
[Claim(s)]

[Claim 1] The unsaturated bond of a vinyl mold or a vinylidene mold is included in the single-sided end of a polymer chain. It is the low-molecular-weight polymer which consists of ethylene independence or ethylene, and an alpha olefin of carbon numbers 3-10. (1) A 81 - 100-mol % and alpha olefin unit has an ethylene unit in the 0 - 19-mol range of %. (2) The limiting viscosity $[\eta]$ measured in 135-degree-C decalin is 0.01 - 1.7 dl/g. (3) — several vinyl groups per [which the molecular weight distribution (Mw/Mn) measured by GPC are three or less, and measured by (4) infrared absorption spectrometry] 1000 carbon — M and vinylidene — the base — the low-molecular-weight ethylene system polymer with which N is characterized by filling the following relational expression (I).

$$M+N \geq 14000/M_w \text{ (I)}$$

[Claim 2] The low-molecular-weight ethylene system polymer with which an oxygen content radical, a nitrogen content radical, a boron content radical, a sulfur content radical, the Lynn content radical, the silicon content radical, the germanium content radical, the halogen content radical, or the tin content radical was combined with the end of one side of the polymer chain of a low-molecular-weight ethylene system polymer according to claim 1.

[Claim 3] (A) The transition-metals compound expressed with the following general formula (II), and (B) (B-1) Organometallic compound, (B-2) an organic aluminum oxy compound — and (B-3) According to the catalyst for olefin polymerization characterized by consisting of at least one sort of compounds chosen from the compound which reacts with a transition-metals compound (A) and forms an ion pair Ethylene independence or the low-molecular-weight ethylene system polymer according to claim 1 obtained by carrying out the polymerization of the alpha olefin of carbon numbers 3-10 to ethylene.

[Formula 1]

... (II)

(M shows the transition-metals atom of the 3-11th groups of a periodic table among a formula. m) The integer of 1-6 is shown, and even if R1-R6 are mutually the same, you may differ. A hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, heterocyclic compound residue, an oxygen content radical, A nitrogen content radical, a boron content radical, a sulfur content radical, the Lynn content radical, a silicon content radical, A germanium content radical or a tin content radical may be shown, it may connect mutually [two or more pieces] of these, and the ring may be formed. Two radicals may be connected among the radicals shown by R1-R6 when m is two or more. Moreover, n It is the number which fills the valence of M. X A hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, An oxygen content radical, a sulfur content radical, a nitrogen content radical, a boron content radical, an aluminum content radical, The Lynn content radical, a halogen content radical, heterocyclic compound residue, a silicon content radical, a germanium content radical, or a tin content radical is shown, and when n is two or more it may join together mutually and two or more radicals which may differ even if two or more radicals shown by X are mutually the same, and are shown by X may form a ring.

[Claim 4] The release agent for toners containing a low-molecular-weight ethylene system polymer according to claim 1 or 2.

[Claim 5] The pigment agent containing a low-molecular-weight ethylene system polymer according to claim 1 or 2.

[Claim 6] Lubricant for vinyl chloride resin containing a low-molecular-weight ethylene system polymer according to claim 1 or 2.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a new low-molecular-weight ethylene system polymer, the polymer permuted by the still more detailed functional group predetermined in the end of one side of a polymer chain, and its application. It is related with the application to the ethylene system polymer which becomes the single-sided end of a polymer chain from the specific molecular weight and the presentation which have the unsaturated bond of a vinyl mold or a vinylidene mold in more detail and its release agent for toners, a pigment agent, and the lubricant for vinyl-chloride-resin shaping.

[0002]

[Background of the Invention] (Low-molecular-weight ethylene system polymer) A low-molecular-weight ethylene system polymer belongs to the category of polyethylene (PE) oligomer. Polyethylene oligomer is also called a polyethylene system wax and is divided roughly into an animals-and-plants system, a mineral system, a petroleum-refining system, and a synthetic system. As a polyethylene system wax containing a functional group, the montanoic acid wax of a mineral system is mentioned to the single-sided end of a polymer chain. However, since a montanoic acid wax is extracted and refined from natural brown coal, its manufacturing cost is high. Moreover, in the montanoic acid wax, molecular weight was limited to about about 800 (dimer), what is a carboxylic acid or its ester was main, and the end of a polymer chain had few classes about what has other functional groups.

[0003] The system which used the metallocene catalyst is mentioned as a synthetic system which makes possible the cheap manufacturing cost of a polyethylene system wax. However, by such system, although a vinyl group can be introduced into the end of one side of a polymer chain, in order to lower the molecular weight of a polymer, use of chain transfer agents, such as hydrogen, is needed. Since the end of the polymer generated by this chain transfer agent was saturated, it had the problem that the number of single-sided end vinyl groups of the polymer chain which enables installation of other functional groups decreased extremely.

[0004] If it considers as the synthetic system which makes possible the cheap manufacturing cost of a polyethylene system wax, the system which pyrolyzes and low-molecular-weight-izes compound polyethylene is also mentioned. However, in this case, although there were more rates which an end vinyl group produces than the system which uses a metallocene catalyst system, in addition, they were still inadequate.

[0005] Also in any of the high-pressure radical method which is a general-purpose synthetic approach, or a Ziegler catalyst method, it was difficult for a vinyl group to hardly exist in the end of the polymer chain obtained upwards, and to introduce an end vinyl group to a polymer chain intentionally.

[0006] (Release agent for toners) In electrostatic electrophotography, the development material for electrophotography and the so-called electrostatic toner develop the latent image formed of electrification exposure, and they are used in order to form a visible image. An electrostatic toner contains the electrification impalpable powder which makes it come to distribute coloring agents, such as carbon black and a pigment, in resin. It is divided roughly into the dry type binary system toner using electrification impalpable powder and carriers, such as iron powder and a glass particle, as [both] an electrostatic toner and the wet toner which distributed electrification impalpable powder with organic solvents, such as isoparaffin, and the dry type one component system toner with which magnetic impalpable powder was distributed.

[0007] By the way, the image which developed directly the image which was made to develop negatives on a photo conductor using an electrostatic toner, and was obtained in the paper in which the sensitization layer was formed after paper imprinted, and was obtained remains as it is, and it is fixed to it by heat or the solvent steam. Since fixing by using a heating roller especially is a method of establishing a contact mold, thermal efficiency is high, and it has the advantages, like when an image can be comparatively established certainly also according to a low-temperature heat source, it is suitable also for the high-speed copy.

[0008] In recent years, in addition to a monochrome system photograph, the use range of color electrophotography spreads and the need of fixing an image under low energy is increasing increasingly. Reduction of the power consumption in the heating roller section used for fixing is required as the advance to the domestic appliance and small device of a copying machine for photographs progresses, and also the demand fixable [high-speed] required of the printing terminal of high-speed devices, such as a computer, is increasing. However, when contacting heating objects, such as a heating roller, fixing an image and the conventional electrostatic toner is used, the phenomenon imprinted by the image part to which the part adheres and follows a heating object, and the so-called offset phenomenon may arise. Since an electrostatic toner cannot fully become soft especially depending on this heating

when the temperature of a heating roller is low, it is easy to cause the fixable toner the print form and film of a toner in an offset phenomenon and coincidence. Especially, wax addition etc. is required, and in a difficult existing color copying machine and a difficult existing color printer, for example prevention of offset generating infiltrates silicone oil into a roller front face, or supplies silicone oil to a roller front face, and is aiming at the dissolution of an offset phenomenon. However, technical problems, such as need, have occurred [the periodical supplement of silicone oil which cannot miniaturize the device by which the roller itself becomes dirty in this case, and by which the obtained image glares].

[0009] Various kinds of thermoplastics is used as a binder which is the principal member of an electrostatic toner. Electrification nature has good aromatic series system polyester resin which used styrene and (meta) an acrylic ester copolymer, a BIS-phenol A derivative, or a phthalic acid of low molecular weight etc. also especially in these thermoplastics, Hygroscopicity is [that fixable is good since it has suitable softening temperature (before or after 100 degrees C),] small, When that miscibility with carbon black and the pigment which are a coloring agent is good, it being easy to grind, and the resin concerned adhere to a photo conductor, washing of this photo conductor is easy and it has the features, like there is little contamination and it ends. However, also in said conventional electrostatic toner, since it is required that it should be the Sharp melt more and a fluid high resin design should be carried out from a viewpoint of colorization and the image nature maintenance in that case, it is difficult to prevent offset generating in a large fixing temperature requirement.

[0010] In order to solve such a problem, adding a polyolefine wax as a release agent in the conventional electrostatic toner was proposed (JP,52-3304,B, a 52-3305 official report, a 57-52574 official report, a 58-58664 official report, JP,58-59455,A), and it has put in practical use in the electrostatic toner for monochrome. However, it was difficult to raise an elevated-temperature mold-release characteristic, and to raise low-temperature fixable one.

[0011] (Pigment agent) As an approach of coloring synthetic resin, such as polystyrene, ABS, a polycarbonate, polyester, and a polyamide, the dry color method or the Colorcon pound method is mainly adopted, and the masterbatch method in which distributed mixing is quickly possible was seldom adopted. Also in which approach, in order to make synthetic resin distribute a pigment to homogeneity, the pigment agent is used. In the former, various metal salt [of higher fatty acids, such as stearin acid,], low-molecular-weight-polystyrene, and styrene-acrylic ester copolymerization oligomer etc. is used as a pigment agent for these synthetic resin. However, when these were used as a pigment agent, the pigment etc. carried out bleed out from the polymer obtained, the dispersibility of a pigment fell and there was a fault of the transparency of a polymer falling. Moreover, when low-molecular-weight polyolefine was used as a pigment agent, in the dry color method, in case a dry color is prepared, or when carrying out kneading preparation of this dry color for example, at a styrene system polymer, there was a problem that kneading workability fell, and there was also a fault that the pigment dispersibility of the polymer obtained further was also inferior. moreover — since homogeneity cannot be made to distribute a lot of pigments to the above-mentioned synthetic resin when said pigment agent is used — a masterbatch (MB) — it was difficult to adopt law.

[0012] On the other hand, in the coloring of polyolefin resin, such as polyethylene and polypropylene, and polyvinyl chloride resin, many masterbatch methods with possible making high concentration distribute a pigment in the resin of polyethylene and others using dispersants, such as low molecular weight polyethylene and fatty-acid metallic soap, are used. However, by the conventional masterbatch method, pigment concentration was not able to be made not much high. In recent years, a high dilution scale factor and high-speed coloring tend to be required, and, as for coloring of the synthetic resin of a polyolefine system or others, correspondence sufficient by the conventional masterbatch method is becoming difficult. Especially, in the ***** type injection-molded product, since the distributed rate of the dyes and pigments to the inside of the ***** resin of a masterbatch was inadequate, the problem of a poor appearance, such as an irregular color of mold goods, was not avoided.

[0013] (Lubricant for vinyl chloride resin) Polyvinyl chloride resin has very bad thermal stability, and since the pyrolysis temperature of resin itself is below fabrication temperature, fabrication of resin is performed, being accompanied by the pyrolysis. Therefore, a lot of heat-resistant stabilizers for controlling degradation of resin and lubricant are needed for polyvinyl chloride resin. Although it is known well that the organic compound containing lead, cadmium, barium, etc. and the inorganic compound are excellent as a heat-resistant stabilizer of polyvinyl chloride resin conventionally, there are also metallic compounds which use of the above-mentioned heavy metal compound is restricted by the regulation on food sanitation hygiene or labor environment, and have come to be forbidden to inside. Therefore, the octyl tin considered that there is little toxicity, a lime compound, a zinc compound, etc. are beginning to be used as a heat-resistant stabilizer. However, since these stabilizers are inferior in a stabilizing effect and the slippage effectiveness compared with the conventional lead system stabilizer etc., it is necessary to compensate such effectiveness with lubricant. There are resin and compatibility in lubricant, plasticization of resin is brought forward, and it is divided roughly into external lubricant with the work (melting slippage) which prevents adhesion between resin and a metal the internal lubricant which reduces melt viscosity, and within an extruder at the time of mixing or melting, reduces frictional resistance, and raises workability, or the work (fine-particles slippage) which delays plasticization (henceforth gelation). As internal lubricant, butyl stearate, glycerol monostearate, etc. are mentioned, for example. As external lubricant, stearin acid, calcium stearate, etc. are mentioned, for example. As a thing which delays gelation among other external lubricant and which works, namely, has initial slippage, although paraffin wax, a micro crystallin wax, polyethylene wax, etc. are known, the adhesive prevention effectiveness over a metal side does not show the satisfactory engine performance. Furthermore, as external lubricant, a rice bran wax, oxidation polyethylene wax, its ester wax ghost and its metal chloride, stearin

acid, monoglyceride, etc. are known. However, although these have the prevention of effectiveness to adhesiveness, there is little work which delays gelation.

[0014]

[Objects of the Invention] The molecular weight distribution of this invention is narrow, and it manufactures the low-molecular-weight ethylene system polymer which contained the functional group at the single-sided end of a polymer chain, and aims at offering the toner release agent excellent in an elevated-temperature mold-release characteristic and low-temperature fixable one, the pigment agent whose pigment dispersibility improved, and the outside lubricant for vinyl chloride resin which was excellent in initial slippage.

[0015]

[Summary of the Invention] The low-molecular-weight ethylene system polymer concerning this invention includes the unsaturated bond of a vinyl mold or a vinylidene mold in the single-sided end of a polymer chain. It is the low-molecular-weight polymer which consists of ethylene independence or ethylene, and an alpha olefin of carbon numbers 3-10. (One) ethylene unit 81 - 100-mol %, It is [limiting viscosity eta] 0.01-1.7 which an alpha olefin unit is in the 0-19-mol range of %, and measured in (2) 135-degree-C decalin. (3) — several vinyl groups per [which the molecular weight distribution (Mw/Mn) measured by GPC are three or less, and measured by (4) infrared absorption spectrometry] 1000 carbon — M and vinylidene — the base — N is characterized by filling the following relational expression (I).

[0016]

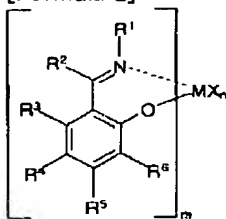
$M+N \geq 14000/M_w$ (I)

As for the low-molecular-weight polymer concerning this invention, an oxygen content radical, a nitrogen content radical, a boron content radical, a sulfur content radical, the Lynn content radical, a silicon content radical, a germanium content radical, a halogen content radical, or a tin content radical is permuted by the end (namely, end including the unsaturated bond of a vinyl mold or a vinylidene mold) of one side of the polymer chain of the above-mentioned low-molecular-weight ethylene system polymer by association (denaturation).

[0017] The transition-metals compound by which the low-molecular-weight polymer concerning this invention is expressed with the (A) following general formula (II), (B) (B-1) Organometallic compound (B-2), organic aluminum oxy compound, It reaches (B-3). According to the catalyst for olefin polymerization characterized by consisting of at least one sort of compounds chosen from the compound which reacts with a transition-metals compound (A) and forms an ion pair It is manufactured by carrying out the polymerization of the alpha olefin of carbon numbers 3-10 to ethylene independence or ethylene.

[0018]

[Formula 2]



... (II)

[0019] The release agent for toners concerning this invention consists of a low-molecular-weight ethylene system polymer with which the above ends may denaturalize. This release agent is used as a component of the toner for electrostatic-charge image development with an electrification control agent etc. binding resin (a), a coloring agent (b), and if needed, and contributes to the improvement in an elevated-temperature mold-release characteristic and low-temperature fixable.

[0020] The pigment agent concerning this invention consists of a low-molecular-weight ethylene system polymer with which the above ends may denaturalize. It is mixed with a pigment, and then this dispersant is kneaded and corned by the extruder after mixing with covering color resin, is used as a dry color, the Colorcon pound, or a masterbatch, prevents condensation of a pigment, and raises the dispersibility of a pigment more.

[0021] The lubricant for vinyl chloride resin concerning this invention consists of a low-molecular-weight ethylene system polymer with which the above ends may denaturalize. This lubricant is further blended with polyvinyl chloride resin and a heat-resistant stabilizer, lowers the kneading torque at the time of processing of extrusion molding etc., and enables processing which carried out long duration stability further.

[0022]

[Detailed Description of the Invention] The low-molecular-weight ethylene system polymer concerning this invention is a low-molecular-weight (**) polymer which becomes the single-sided end of a polymer chain from ethylene independence or ethylene, and the alpha olefin of carbon numbers 3-10 including the unsaturated bond of a vinyl mold or a vinylidene mold. As an alpha olefin of carbon numbers 3-10 used for this invention, a propylene, 1-butene, a 3-methyl-1-butene, 1-pentene, a 3-methyl-1-butene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 3-methyl-1-pentene, 1-octene, 1-decene, etc. are mentioned, and one sort in these or two sorts or more are used, for example. Also especially in this, a FUPURO pyrene is desirable.

[0023] the low-molecular-weight ethylene system polymer of this invention — an ethylene unit — 81-100-mol % — desirable — 90-100-mol % — especially — desirable — 94-100-mol % — containing — the alpha olefin of carbon

numbers 3-10 — 0-19-mol % — desirable — 0-10-mol % — more — desirable — 6-mol % — it contains.

[0024] The limiting viscosity ($[\eta]$) measured in 135 degrees C of the low-molecular-weight ethylene system polymer of this invention and a decalin is 0.01 – 1.7 dl/g, and is 0.01 – 0.4 dl/g more preferably 0.01 to 0.6 dl/g.

[0025] The ratios (M_w/M_n) of the weight average molecular weight (M_w) measured with the gel permeation chromatography (GPC) of the low-molecular-weight ethylene system polymer of this invention and number average molecular weight (M_n) are 1.1–3.0, and are in the range of 1.2–2.5 preferably.

[0026] several vinyl groups per [which was measured by the infrared absorption spectrometry of the low-molecular-weight ethylene system polymer of this invention] 1000 carbon — M and vinylidene — the base — N fills the following relational expression (I).

$M+N \geq 14000/M_w$ (I)

The infrared spectrophotometer (Jasco [Corp.] make: DS-702G) of <infrared-absorption-spectrometry (infrared absorption spectral method)> marketing is used, an about 0.25cm solid-state thin film is created from 0.15cm in thickness by law a heat-and-pressure total using a standard sample, and the infrared absorption spectrum between 850cm^{-1} is measured from 1000cm^{-1} .

[0027] 1-Aikoh Seng (carbon number 20) is used as <measuring method of number of vinyl groups> model matter, and it checks that the deformation vibration outside a field of this matter is in 910cm^{-1} . Using this absorption band, using the polyethylene which does not include an unsaturated bond with 1-Aikoh Seng, the number of vinyl groups measures the thickness of measurement and a sample for the absorbance of a known sample beforehand, and it asks for the absorbance per unit thickness. Illustration of the relation between the number of vinyl groups and the absorbance per this unit membrane thickness acquires a linear calibration curve mostly. Therefore, the absorbance per unit membrane thickness of various samples is measured using this calibration curve, and the corresponding number of vinyl groups is called for by using this calibration curve.

[0028] < vinylidene — the calibration curve about the number of the measuring method > above-mentioned vinyl groups of the base and the same calibration curve are created. 2, the 5-dimethyl -1, and 5-hexadiene are used for the model matter in this case. 890cm^{-1} observed is used for an absorption band.

[0029] As for the low-molecular-weight ethylene system polymer concerning this invention, it is desirable to denaturalize the single-sided end of a polymer chain by an oxygen content radical, a nitrogen content radical, a boron content radical, a sulfur content radical, the Lynn content radical, the silicon content radical, the germanium content radical, the halogen content radical, or the tin content radical. These denaturation objects are approaches as shown in Die Makromolecular Chemie Makromolekular Symposia 48/49, 317–332, and 1991 from the end vinyl or the end vinylidene radical of a polymer chain of a low-molecular-weight polymer, and can denaturalize.

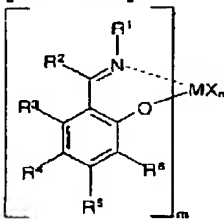
[0030] For example, the oligomer containing oligomer with the oxygen content radical which denaturalized the end by the maleic anhydride, an amide group, and an amine radical etc. is suitable for the coating additive and pigment agent for thixotropy grant etc. Moreover, the oligomer with a silicon content radical, a tin content radical, etc. is suitable for lubricant, such as an application to polyvinyl chloride lubricant, and engineering plastics, a paper processing agent, etc.

[0031] The transition-metals compound expressed with the general formula (II) which carries out (A) after-mentioned of the low-molecular-weight ethylene system polymer concerning this invention, (B) (B-1) Organometallic compound (B-2), organic aluminum oxy compound, It reaches (B-3). According to the catalyst for olefin polymerization characterized by consisting of at least one sort of compounds chosen from the compound which reacts with a transition-metals compound (A) and forms an ion pair It is desirable to manufacture by carrying out the polymerization of ethylene independence or ethylene, and the alpha olefin of carbon numbers 3-10.

[0032] Each catalyst component which forms the catalyst for olefin polymerization used in case the polymer of this invention is manufactured is explained.

(A) Transition-metals compound [0033]

[Formula 3]



... (II)

[0034] (In addition, it is N [Although having configured is shown, M does not have to be made general even if it has configured in this invention.])

Among a general formula (II), M shows the transition-metals atom (a lanthanoids is also contained in three groups) of the 3-11th groups of a periodic table, is 3 – 9 group's (a lanthanoids is also contained in three groups) metal atom preferably, is the metal atom of 3 – 5 group and nine groups more preferably, and is the metal atom of four groups or five groups especially preferably. Specifically it is a scandium, titanium, a zirconium, a hafnium, vanadium, niobium, a tantalum, cobalt, a rhodium, an yttrium, chromium, molybdenum, a tungsten, manganese, a rhenium, iron, a ruthenium, etc., is a scandium, titanium, a zirconium, a hafnium, vanadium, niobium, a tantalum, cobalt a rhodium, etc. preferably and is titanium, a zirconium, a hafnium, cobalt, a rhodium, vanadium, niobium, a tantalum etc. more

preferably, and they are titanium, zirconium and hafnium especially preferably.

[0035] m — 1-6 — the integer of 1-4 is shown preferably. Even if R1-R6 are mutually the same, they may differ from each other, they may show a hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, heterocyclic compound residue, an oxygen content radical, a nitrogen content radical, a boron content radical, a sulfur content radical, the Lynn content radical, a silicon content radical, a germanium content radical, or a tin content radical, may connect it mutually [two or more pieces] of these, and may form the ring.

[0036] A fluorine, chlorine, a bromine, and iodine are mentioned as a halogen atom. As a hydrocarbon group, specifically Methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, neopentyl, carbon atomic numbers, such as n-hexyl, — 1-30 — desirable — the alkyl group; vinyl of the shape of a straight chain of 1-20, and the letter of branching — carbon atomic numbers, such as an allyl compound and isopropenyl, — 2-30 — desirable — the alkenyl radical; ethynyl of the shape of a straight chain of 2-20, and the letter of branching — a carbon atomic number, such as propargyl, — 2-30 — desirable — the alkynyl group; cyclo propyl of the shape of a straight chain of 2-20, and the letter of branching — carbon atomic numbers, such as cyclo butyl, cyclopentyl, cyclohexyl, and adamantyl, — 3-30 — desirable — the cycloalkane radical; cyclopentadienyl of 3-20 — The annular unsaturated hydrocarbon radical of the carbon numbers 5-30, such as indenyl and fluorenyl; Phenyl, Benzyl, naphthyl, a biphenyl, terphenyl, phenan tolyl, carbon atomic numbers, such as anthracenyl, — 6-30 — alkylation aryl groups, such as aryl group; tolyl of 6-20, iso-propyl phenyl, t-buthylphenyl, dimethylphenyl, and G t-buthylphenyl, etc. are mentioned preferably.

[0037] a hydrogen atom permutes the above-mentioned hydrocarbon group with a halogen — having — **** — for example, the carbon atomic numbers 1-30, such as trifluoromethyl, pentafluorophenyl, and chlorophenyl, — the halogenated hydrocarbon radical of 1-20 is mentioned preferably.

[0038] Moreover, the above-mentioned hydrocarbon group may be permuted by other hydrocarbon groups, for example, aryl group permutation alkyl groups, such as benzyl and cumyl, etc. are mentioned. The above-mentioned hydrocarbon group further again A heterocyclic compound residue; ARUKOSHIKI radical, An aryloxy group, an ester group, a ether group, an acyl group, a carboxyl group, Oxygen content radicals, such as a cull BONATO radical, a hydroxy group, a peroxy group, and a carboxylic anhydride radical; The amino group, An imino group, an amide group, an imide radical, a hydrazino radical, a hydrazono group, a nitro group, A nitroso group, a cyano group, an iso cyano group, a cyanic-acid ester group, an amidino group, Nitrogen content radicals, such as that from which a diazo group and the amino group became ammonium salt; A borane diyl radical, Boron content radicals, such as a borane TORIIRU radical and a JIBORANIRU radical; A sulfhydryl group, A thioester radical, a dithio ester group, an alkylthio group, an aryl thio radical, A thioacyl radical, a thioether radical, a thiocyanate radical, an iso CHIAN acid ester group, A sulphone ester radical, a sulfonamide radical, a thio carboxyl group, a dithio carboxyl group, Sulfur content radicals, such as a sulfonic group, a sulfonyl group, a sulfinyl group, and a sulfenyl radical; you may have the Lynn content radicals, such as a phosphide radical, a phosphoryl group, a thio phosphoryl group, and a phosphato radical, the silicon content radical, the germanium content radical, or the tin content radical.

[0039] Especially among these Methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, t-butyl, neopentyl, the carbon atomic numbers 1-30, such as n-hexyl, — desirable — the alkyl group; phenyl of the shape of a straight chain of 1-20, and the letter of branching — the carbon atomic numbers 6-30, such as naphthyl, a biphenyl, terphenyl, phenan tolyl, and anthracenyl, — desirable — aryl group [of 6-20]; — these aryl groups — a halogen atom — the carbon atomic numbers 1-30 — the alkyl group of 1-20 or an alkoxy group, the carbon atomic numbers 6-30, the permutation aryl group that 1-5 substituents, such as an aryl group of 6-20 or an aryloxy group, permuted preferably are preferably desirable.

[0040] As an oxygen content radical, a nitrogen content radical, a boron content radical, a sulfur content radical, and a Lynn content radical, what carried out [above-mentioned] instantiation, and the same thing are mentioned. As heterocyclic compound residue, a carbon atomic number is mentioned for 1-30, the radical that substituents, such as an alkyl group of 1-20 and an alkoxy group, permuted further preferably to residue and such heterocyclic compound residue, such as sulphur-containing compounds, such as oxygenated compounds, such as nitrogen-containing compounds, such as a pyrrole, a pyridine, a pyrimidine, a quinoline, and triazine, a furan, and a pyran, and a thiophene.

[0041] Specifically as a silicon content radical, a silyl radical, a siloxy radical, a hydrocarbon permutation silyl radical, a hydrocarbon permutation siloxy radical, etc. are mentioned for methyl silyl, dimethylsilyl, trimethylsilyl, ethyl silyl, diethyl silyl, triethyl silyl, diphenyl methyl silyl, triphenyl silyl, dimethylphenyl silyl, dimethyl-t-butylsilyl, dimethyl (pentafluorophenyl) silyl, etc. In these, methyl silyl, dimethylsilyl, trimethylsilyl, ethyl silyl, diethyl silyl, triethyl silyl, dimethylphenyl silyl, triphenyl silyl, etc. are desirable. Trimethylsilyl, triethyl silyl, triphenyl silyl, and dimethylphenyl silyl are especially desirable. Specifically, trimethylsiloxy etc. is mentioned as a hydrocarbon permutation siloxy radical.

[0042] As a germanium content radical and a tin content radical, what permuted the silicon of said silicon content radical by germanium and tin is mentioned. Next, the example of R1-R6 which were explained above is explained more concretely.

[0043] As an alkoxy group, among oxygen content radicals, methoxy and ethoxy **n-propoxy, Isopropoxy, n-butoxy, iso butoxy, tert-butoxy, etc. are mentioned. As an aryloxy group Phenoxy, 2, 6-dimethyl phenoxy, 2 and 4, 6-trimethyl phenoxy, etc. are mentioned. As an acyl group A formyl group, an acetyl group, benzoyl, p-chloro benzoyl, p-methoxy BENSOIRU radical, etc. are mentioned. As an ester group Acetyloxy, benzoyloxy one, methoxycarbonyl, phenoxy carbonyl, p-chloro phenoxy carbonyl, etc. are mentioned.

[0044] As an amide group, a amino group, an acetamide, N-methyl acetamide, N-methyl benzamide, etc. are mentioned, dimethylamino, ethyl methylamino, diphenylamino, etc. are mentioned, aceto imide, benz imide, etc. are mentioned and methylimino, ethylimino, propyl imino ** butyl imino ** phenylimino, etc. are mentioned as an imino group as an imide radical among nitrogen content radicals.

[0045] As an alkylthio group, among sulfur content radicals A methylthio, ethyl thio, etc. are mentioned. As an aryl thio radical Phenylthio, methyl phenylthio, NARUCHIRUCHIO, etc. are mentioned. As a thioester radical Acetyl thio, benzoyl thio, methylthio carbonyl, phenylthio carbonyl, etc. are mentioned. As a sulphone ester radical Sulfonic-acid methyl, sulfonic-acid ethyl, sulfonic-acid phenyl, etc. are mentioned, and a phenyl sulfonamide, N-methyl sulfonamide, N-methyl-p-toluenesulfonamide, etc. are mentioned as a sulfonamide radical.

[0046] In addition, R6 It is desirable that they are substituents other than hydrogen. Namely, R6 It is desirable that they are a halogen atom, a hydrocarbon group, heterocyclic compound residue, an oxygen content radical, a boron content radical, a sulfur content radical, a silicon content radical, a germanium content radical, or a tin content radical. It is especially R6. It is desirable that they are a halogen atom, a hydrocarbon group, heterocyclic compound residue, a hydrocarbon permutation silyl radical, a hydrocarbon permutation siloxy radical, an alkoxy group, an alkylthio group, an aryloxy group, an aryl thio radical, an acyl group, an ester group, a thioester radical, an amide group, the amino group, an imide radical, an imino group, a sulphone ester radical, a sulfonamide radical, a cyano group, a nitro group, or a hydroxy group, and it is desirable that they are a halogen atom, a hydrocarbon group, and a hydrocarbon permutation silyl radical further.

[0047] R6 ***** — as a desirable hydrocarbon group — methyl, ethyl, and n-propyl — Isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, and tert-butyl, carbon atomic numbers, such as neopentyl one, tert-amyl, and n-hexyl, — 1-30 — desirable — the alkyl group; cyclo propyl of the shape of a straight chain of 1-20, and the letter of branching — carbon atomic numbers, such as cyclo butyl, cyclopentyl, cyclohexyl, and adamantyl, — 3-30 — desirable — the cycloalkane radical; phenyl of 3-20 — carbon atomic numbers, such as benzyl, naphthyl, biphenyl, and TORIFENIRIRU, — 6-30 — desirable — aryl group [of 6-20]; — and these radicals — a carbon atomic number — 1-30 — desirable — the alkyl group of 1-20, or an alkoxy group — a carbon atomic number — 1-30 — the alkyl halide radical of 1-20 and a carbon atomic number are preferably mentioned for 6-30, the radical that substituents, such as the aryl group of 6-20 or an aryloxy group, a halogen, a cyano group, a nitro group, and a hydroxy group, permuted further preferably.

[0048] R6 It carries out and methyl silyl, dimethylsilyl, trimethylsilyl, ethyl silyl, diethyl silyl, triethyl silyl, diphenyl methyl silyl, triphenyl silyl, dimethylphenyl silyl, dimethyl-t-butylsilyl, dimethyl (pentafluorophenyl) silyl, etc. are mentioned as a desirable hydrocarbon permutation silyl radical. Trimethylsilyl, triethyl phenyl, diphenyl methyl silyl, iso phenyl silyl, dimethylphenyl silyl, dimethyl-t-butylsilyl, dimethyl (pentafluorophenyl) silyl, etc. are mentioned especially preferably.

[0049] At this invention, it is R6. Especially if it carries out, isopropyl, isobutyl, sec-butyl, carbon atomic numbers, such as tert-butyl, neopentyl one, and tert-amyl, — 3-30 — desirable — the letter alkyl group of branching of 3-20 — A carbon atomic number the hydrogen atom of these radicals And 6-30, the radical preferably permuted by the aryl group of 6-20 (cumyl radical etc.), It is desirable that carbon atomic numbers, such as adamantyl, cyclo propyl, cyclo butyl, cyclopentyl, and cyclohexyl, are 3-30, and the radical preferably chosen from the cycloalkane radical of 3-20. Or it is desirable the carbon atomic numbers 6-30, such as phenyl, naphthyl, fluorenyl, anthranil, and phenan tolyl, and that they are also the aryl group of 6-20 or a hydrocarbon permutation silyl radical preferably.

[0050] R1 -R6 The hydrocarbon ring in which 2 or more of radicals of these and the radical which adjoins preferably connect with mutually, and contains different atoms, such as a fat ring, a ring, or a nitrogen atom, may be formed, and these rings may have the substituent.further.

[0051] Moreover, R1 -R6 which belongs to one ligand when m is two or more R1 -R6 belonging to other ligands It may be connected. Furthermore, it is R1 when m is two or more. Comrades and R2 Comrades and R3 Comrades and R4 Comrades and R5 Even if comrades and R6 comrades are mutually the same, they may differ.

[0052] the number with which n fills the valence of M — it is — concrete — 0-5 — desirable — 1-4 — it is the integer of 1-3 more preferably. X shows a hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, an oxygen content radical, a sulfur content radical, a nitrogen content radical, a boron content radical, an aluminum content radical, the Lynn content radical, a halogen content radical, heterocyclic compound residue, a silicon content radical, a germanium content radical, or a tin content radical. In addition, when n is two or more, even if mutually the same, you may differ.

[0053] A fluorine, chlorine, a bromine, and iodine are mentioned as a halogen atom. As a hydrocarbon group, what was illustrated by said R1-R6, and the same thing are mentioned. Specifically Methyl, ethyl, propyl, butyl, hexyl, octyl, Alkyl groups, such as nonyl, dodecyl, and eye KOSHIRU; Cyclopentyl, Carbon atomic numbers, such as cyclohexyl, norbornyl, and adamantyl, the cycloalkyl radical; vinyl of 3-30, Alkenyl radicals, such as propenyl and cyclohexenyl; Benzyl, phenylethyl, Arylated alkyl radicals, such as phenylpropyl; although aryl groups, such as phenyl, tolyl, dimethylphenyl, trimethyl phenyl, ethyl phenyl, propyl phenyl, a biphenyl, naphthyl, methyl naphthyl, anthryl, and phenan tolyl, etc. are mentioned It is not limited to these. Moreover, halogenated hydrocarbon and the radical which at least one hydrogen of the hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 1-20 permuted by the halogen are also specifically contained in these hydrocarbon groups.

[0054] The thing of 1-20 has [among these] a desirable carbon atomic number. As heterocyclic compound residue, what was illustrated by said R1-R6, and the same thing are mentioned.

[0055] although what was illustrated by said R1-R6, and the same thing are mentioned as an oxygen content radical

and aryl alkoxy group; aceto radical; carbonyl groups, such as aryloxy group; aryl methoxies, such as ARUKOSHIKI radical; phenoxies, such as hydroxy group; methoxy and ethoxy ** propoxy and butoxy one, methylphenoxy, dimethyl phenoxy, and naphthoxy one, and phenylethoxy, etc. are specifically mentioned, it is not limited to these.

[0056] As a sulfur content radical, what was illustrated by said R1-R6, and the same thing are mentioned. Specifically Methylsulfonate, trifluoromethane sulfonate, phenyl sulfonate, Benzyl sulfonate, p-toluene sulfonate, trimethyl benzene sulfonate, TORIISO butylbenzene sulfonate, p-chlorobenzene sulfonate, Sulfonate radicals, such as pentafluoro benzene sulfonate; Methyl sulfinatate, Sulfinatate group; alkylthio groups, such as phenyl sulfinatate, benzyl SURUFINETO, p-toluenesulfonate, trimethyl benzene sulfinatate, and pentafluoro benzene sulfinatate; although an aryl thio radical etc. is mentioned It is not limited to these.

[0057] Although the specifically same thing as what was illustrated by said R1-R6 is mentioned and an arylamino radical or alkyl arylamino radicals, such as alkylamino radical; phenylamino, such as amino-group; methylamino, dimethylamino, diethylamino, dipropylamino, dibutylamino, and dicyclohexylamino, diphenylamino, ditolylamino, dinaphthylamino, and methylphenylamino, etc. are specifically mentioned as a nitrogen content radical, it is not limited to these.

[0058] Specifically, BR4 (R shows an aryl group, a halogen atom, etc. which may have hydrogen, an alkyl group, and a substituent) is mentioned as a boron content radical. Although phosphite radical (phosphide radical); phosphonic acid radical; phosphinic acid radicals, such as thoria reel phosphine radical; methyl phosphite, such as trialkylphosphine radical; triphenyl phosphine, such as a trimethyl phosphine, tributyl phosphine, and tri-cyclohexyl phosphine, and a tritolyl phosphine, ethylphosphite, and phenyl phosphite, etc. are specifically mentioned as a Lynn content radical, it is not limited to these.

[0059] What was illustrated by said R1-R6, and the same thing are specifically mentioned as a silicon content radical. Specifically Phenyl silyl, diphenyl silyl, trimethylsilyl, triethyl silyl, TORIPURO pill silyl, tricyclohexyl silyl, triphenyl silyl, Methyl diphenyl silyl, tritolyl silyl, hydrocarbon permutation silyl radical [, such as trinaphthyl silyl,]; — hydrocarbon permutation silyl ether group [, such as the trimethylsilyl ether,]; — silicon permutation alkyl group [, such as trimethylsilylmethyl,]; — silicon permutation aryl groups, such as trimethylsilyl phenyl, etc. are mentioned.

[0060] As a germanium content radical, what was illustrated by said R1-R6, and the same thing are mentioned, and, specifically, the radical which permuted the silicon of said silicon content radical by germanium is mentioned.

[0061] As a tin content radical, what was illustrated by said R1-R6, and the same thing are mentioned, and, specifically, the radical which permuted the silicon of said silicon content radical by tin is mentioned.

[0062] Although iodine content radicals, such as chlorine content radicals, such as fluorine content radicals, such as PF6 and BF4, and ClO4, SbCl6, and IO4, are specifically mentioned as a halogen content radical, it is not limited to these.

[0063] Although AIR4 (R shows an aryl group, a halogen atom, etc. which may have hydrogen, an alkyl group, and a substituent) is specifically mentioned as an aluminum content radical, it is not limited to these.

[0064] In addition, when n is two or more, it may join together mutually and two or more radicals which may differ even if two or more radicals shown by X are mutually the same, and are shown by X may form a ring. Although the concrete example of a transition-metals compound expressed with the above-mentioned general formula (II) below is shown, it is not limited to these.

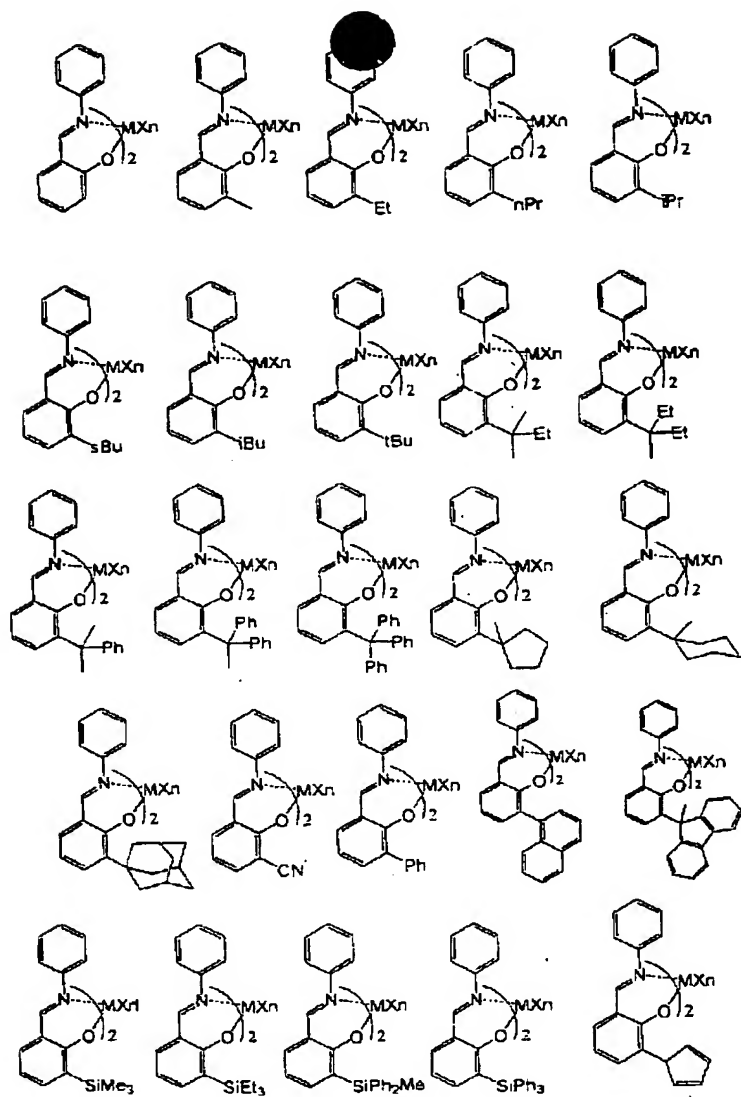
[0065] In the following example, M is a transition-metals element. In addition, separately Sc (III), Ti (III), Ti (IV), Zr (III), Zr (IV), Hf (IV), V (IV), and Nb (V) Ta (V) Although Co (II), Co (III), Rh (II), Rh (III), and Rh (IV) are shown It is not limited to these. In these, it is Ti (IV). Zr (IV) Hf (IV) is desirable and especially Zr (IV) and Hf (IV) are desirable.

[0066] Although X shows alkyl groups, such as halogens, such as Cl and Br, or methyl, it is not limited to these. Moreover, when there is two or more X, even if these are the same, they may differ.

[0067] n is determined by the valence of Metal M. For example, when two sorts of mono-anion kinds have combined with the metal, at divalent metal, it is set to n= 1 in n= 0 and trivalent metal, and is set n= 3 with n= 2 and a pentavalent metal by the quadrivalent metal. For example, when a metal is Ti (IV), it is n= 2, and in the case of Zr (IV), it is n= 2, and, in Hf (IV), is n= 2.

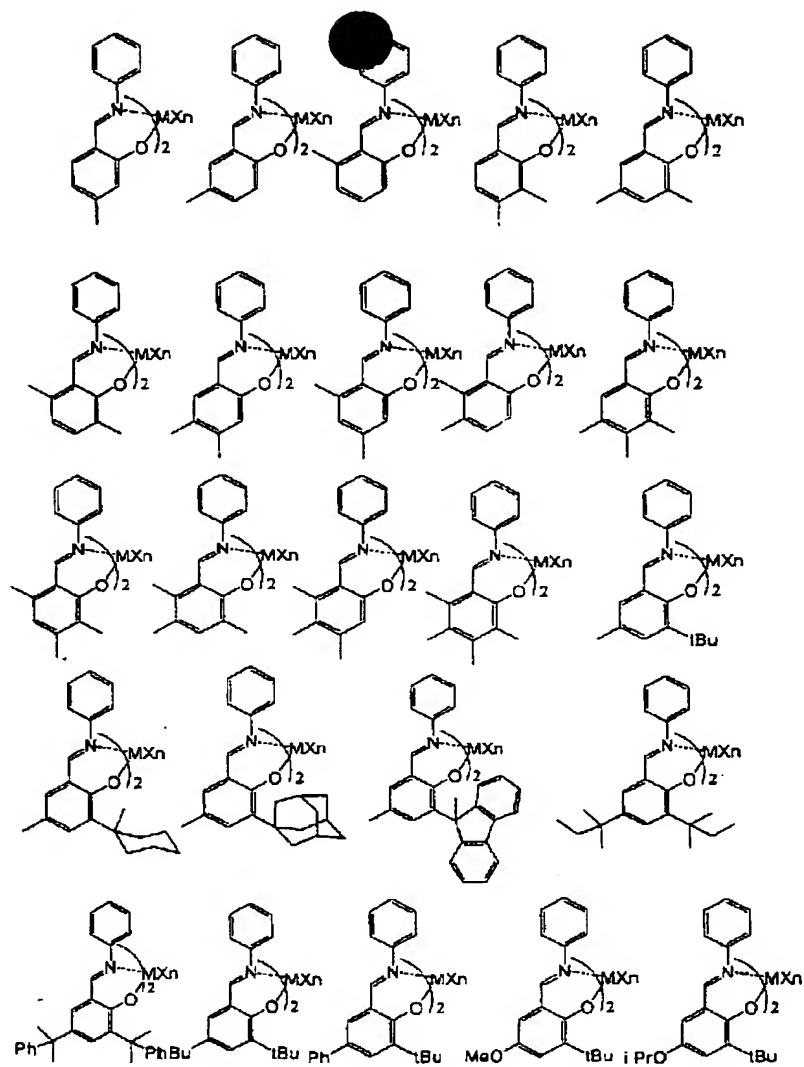
[0068]

[Formula 4]



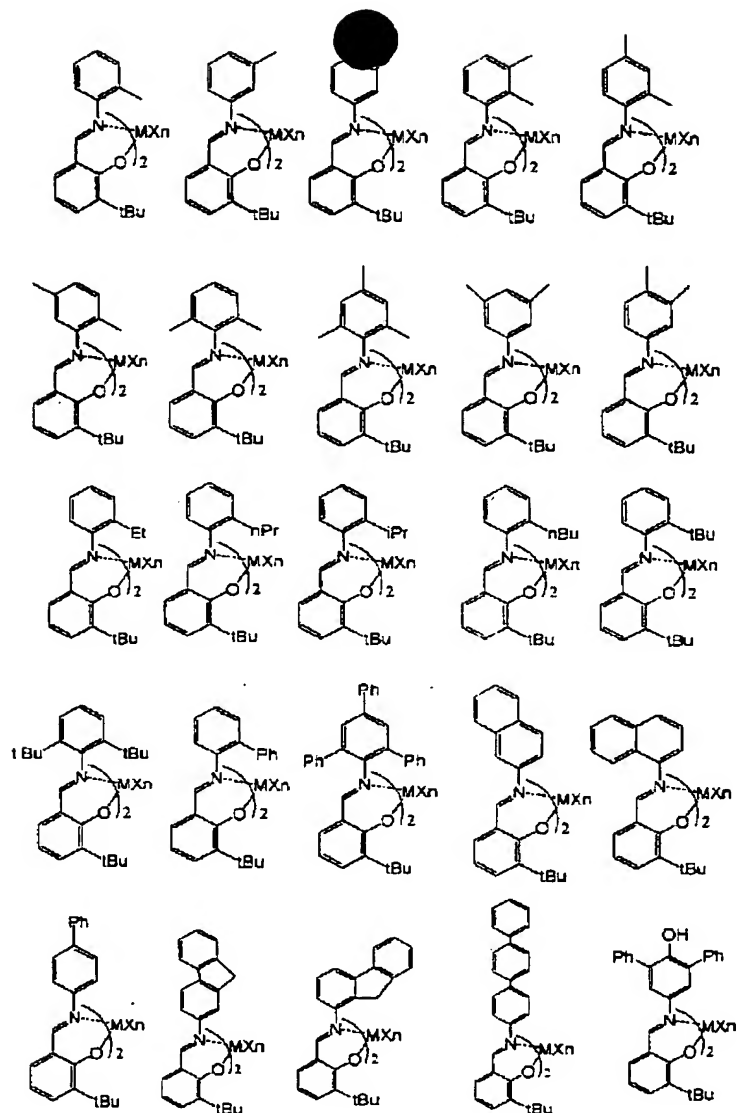
[0069]

[Formula 5]



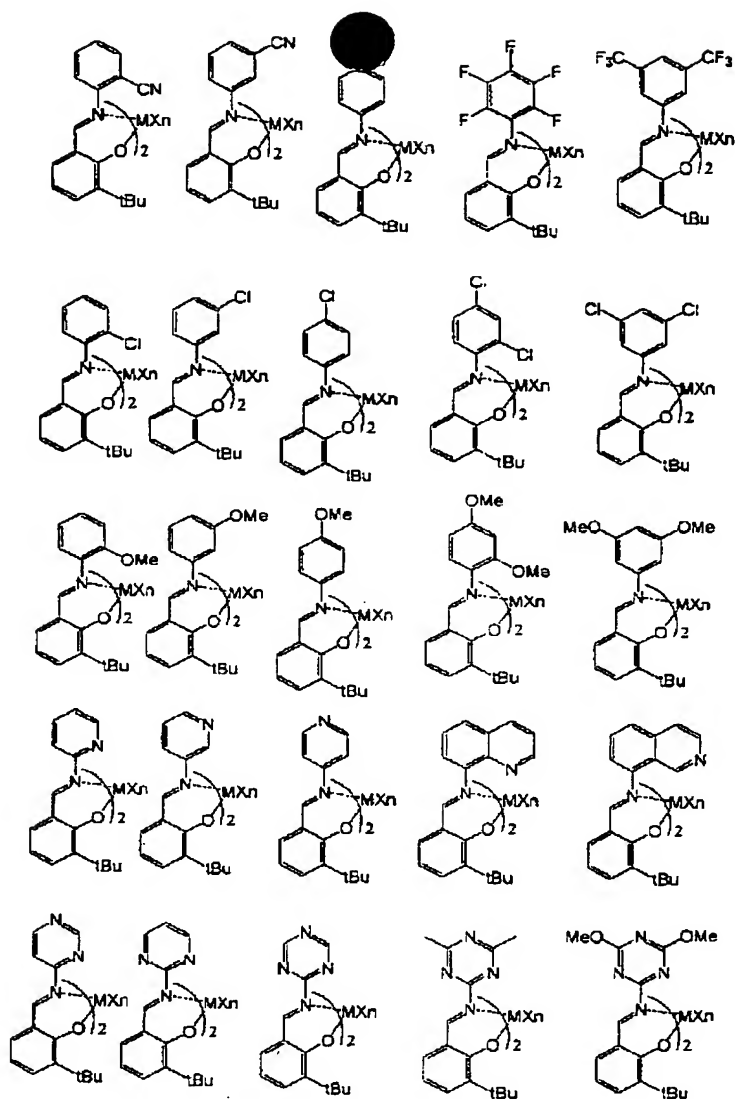
[0070]

[Formula 6]



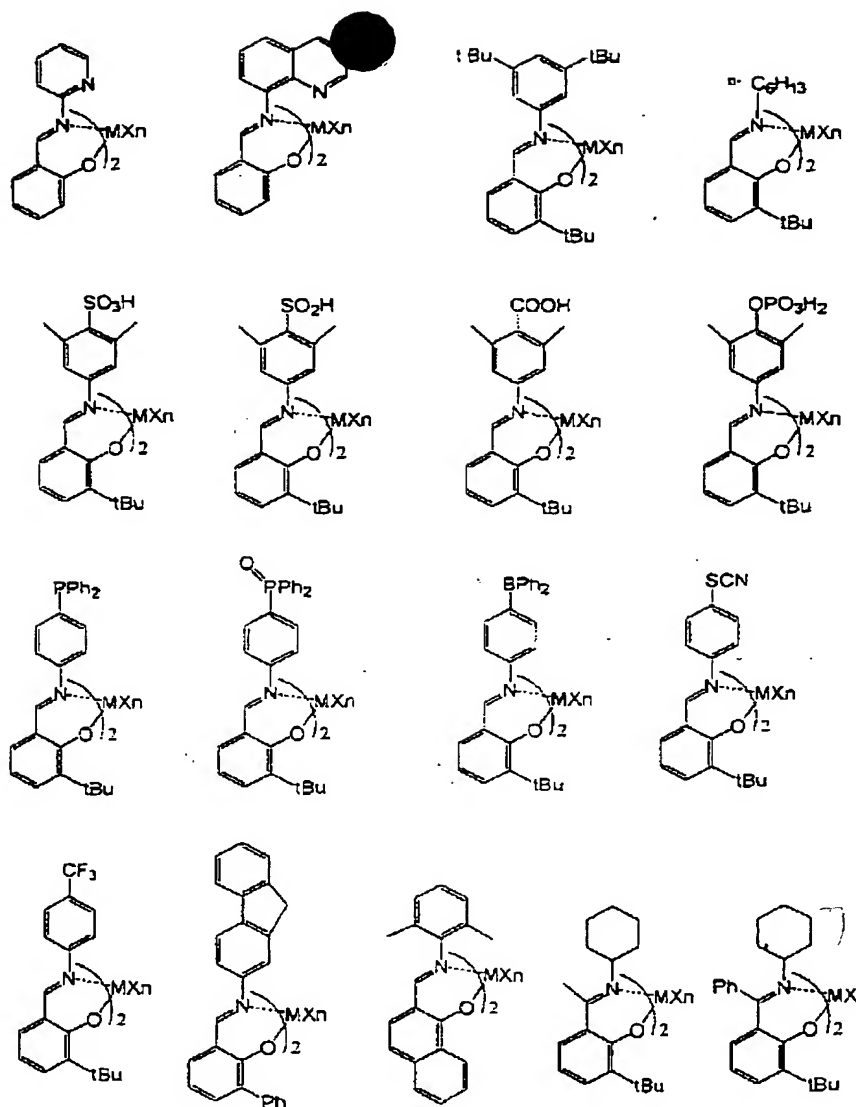
[0071]

[Formula 7]



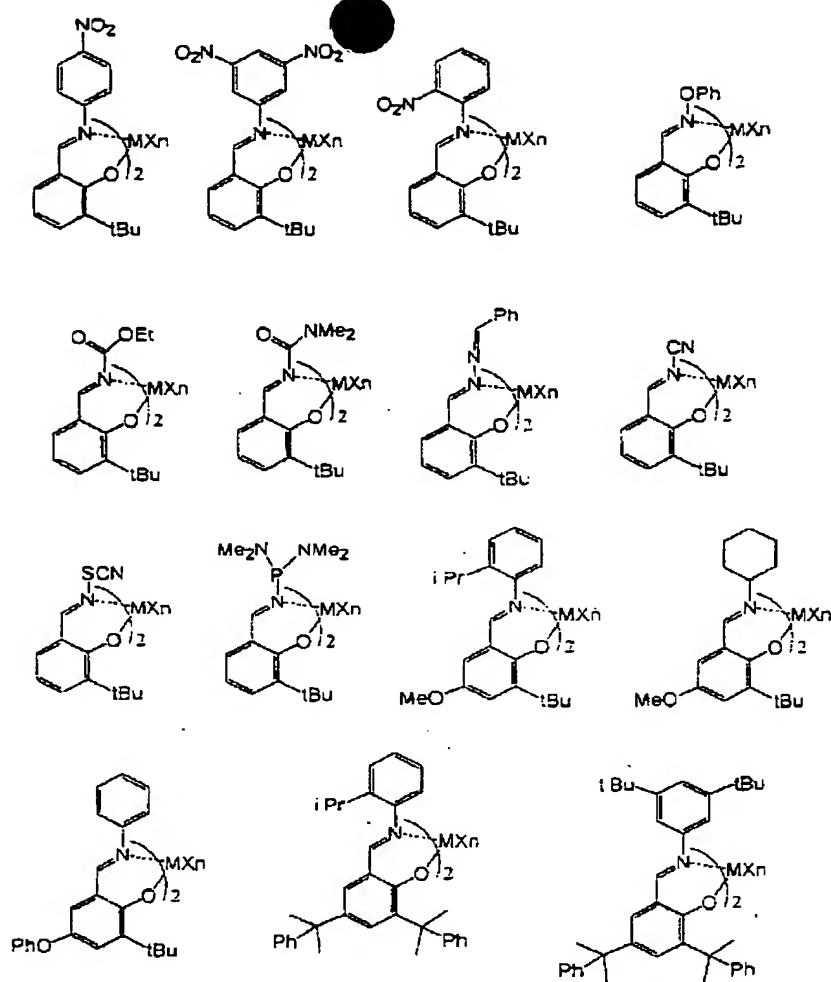
[0072]

[Formula 8]



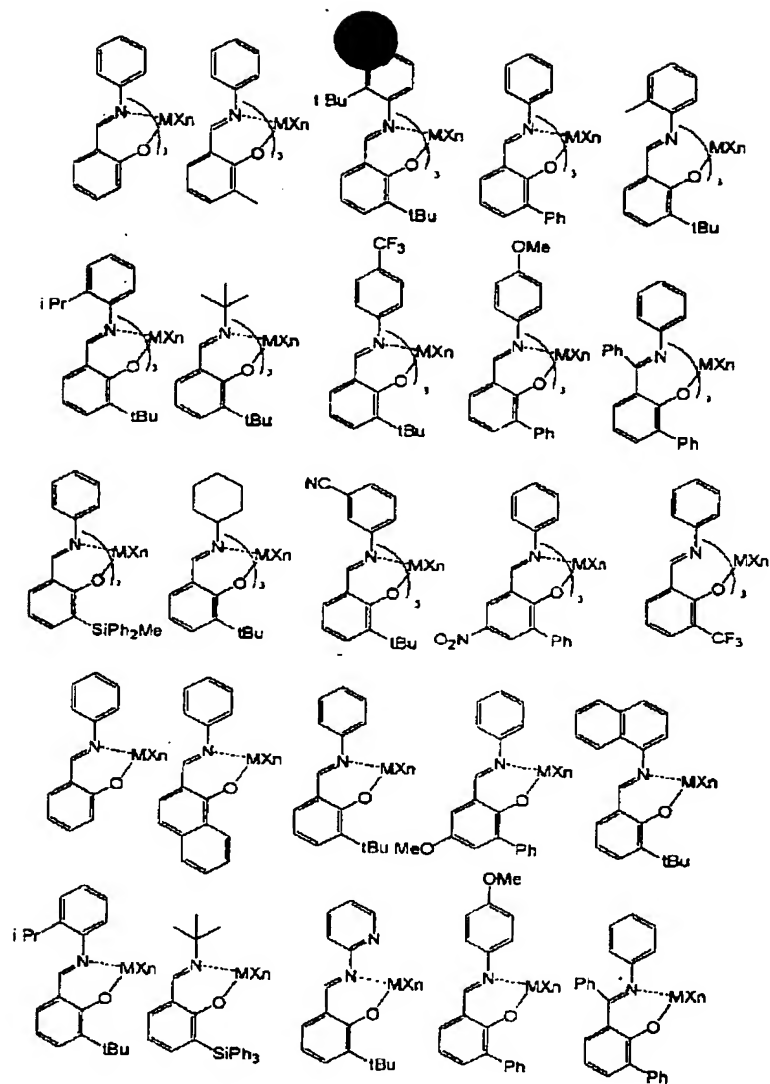
[0073]

[Formula 9]



[0074]

[Formula 10]



[0075]

[Formula 11]



[0077]

$$\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ \text{R}^3 - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{C} = \text{N} - \text{Y} - \text{N} = \text{C} - \text{R}^2 \\ | \quad | \quad | \quad | \quad | \quad | \\ \text{R}^4 \quad \text{R}^5 \quad \text{R}^6 \quad \text{O} \quad \text{M} \quad \text{O} \quad \text{R}^7 \quad \text{R}^8 \\ | \quad | \quad | \quad | \quad | \quad | \\ \text{R}^5 \quad \text{R}^6 \quad \text{R}^7 \quad \text{R}^8 \quad \text{R}^9 \quad \text{R}^{10} \end{array} \quad \dots \text{ (II-a)}$$

[0079] a general formula (II-a) — setting — R6 or R10 — at least — on the other hand — especially, it is desirable that both are a halogen atom, a hydrocarbon group, heterocyclic compound residue, an oxygen content radical, a nitrogen content radical, a boron content radical, a sulfur content radical, the Lynn content radical, a silicon content radical, a germanium content radical, or a tin content radical.

[0080] a general formula (II-a) — setting — M and R1— M and R1— which were mentioned about the compound of a

general formula (II) as R10 and — the same radical as R6 and X can be used. Especially as X, the hydrocarbon group or sulfonate radical of 1-20 has a halogen atom and a desirable carbon atomic number. When n is two or more, the ring which two or more X connects mutually and forms may be an aromatic series ring, or may be an aliphatic series ring.

[0081] Y shows the divalent joint radical containing at least one sort of elements chosen from the group which consists of oxygen, sulfur, carbon, nitrogen, Linn, silicon, a selenium, tin, and boron as mentioned above, and when it is a hydrocarbon, it is a joint radical which consists of three or more carbon atoms.

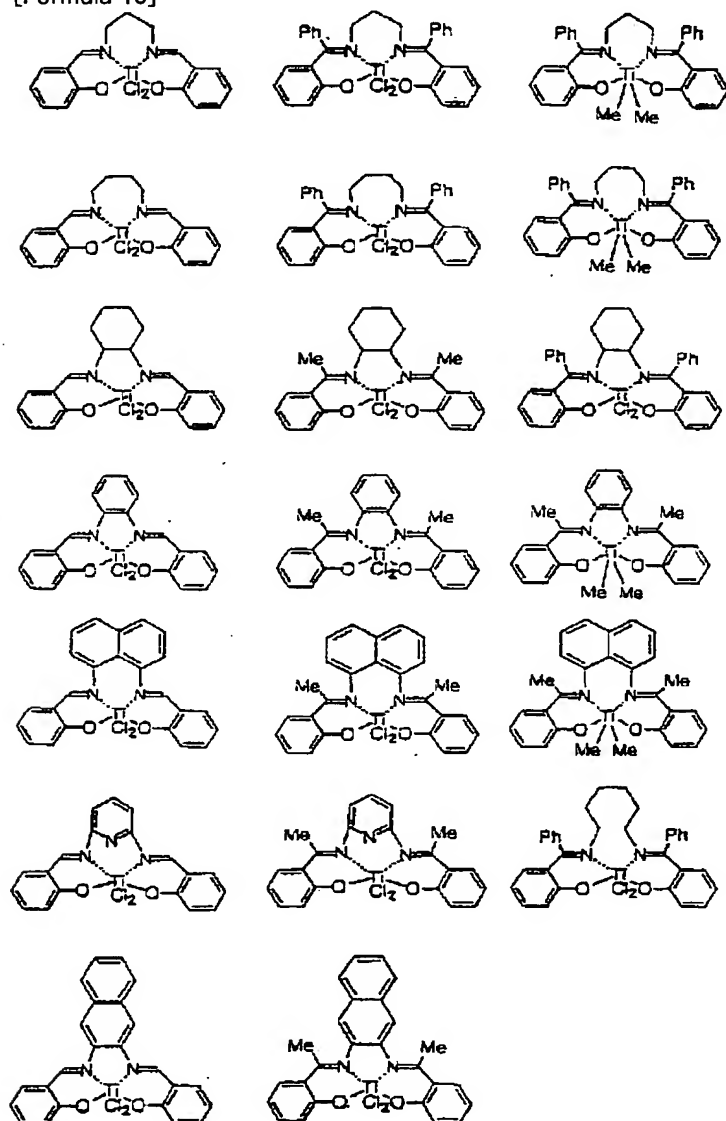
[0082] As for these joint radicals Y, a principal chain has preferably the structure which consisted of four or more pieces [ten or less] preferably especially four or more pieces [20 or less] three or more atoms. In addition, these joint radicals may have the substituent.

[0083] As a divalent joint radical (Y), specifically Chalcogen atom;—NH(s)[, such as —O—, —S— and —Se—,]—, — Nitrogen, such as N(CH3)—, —PH—, and —P(CH3)—, or Linn atom content radical;—SiH2—, — Silicon atom content radicals, such as Si(CH3)2—; boron atom content radicals, such as tin atom content radical;—BHs[, such as —SnH2— and —Sn(CH3)2—,]—, —B(CH3)—, and —BF—, etc. are mentioned. As a hydrocarbon group, carbon atomic numbers, such as —(CH2) 4—, —(CH2)5—, and —(CH2)6—, the saturated hydrocarbon radical; cyclohexylidene radical of 3-20, A part of these saturated hydrocarbon radicals Cycloalkane radicals, such as a cyclo hexylene radical; 1-10 hydrocarbon groups, Halogens, such as a fluorine, chlorine, and a bromine, oxygen, sulfur, nitrogen, Linn, silicon, The radical permuted with hetero atoms, such as a selenium, tin, and boron; Benzene, naphthalene, carbon atomic numbers, such as an anthracene, — residue [of the cyclic hydrocarbon of 6-20]; — the carbon atomic number containing hetero atoms, such as a pyridine, a quinoline, a thiophene, and a furan, is mentioned for the residue of the ring compound of 3-20 etc.

[0084] Although the concrete example of a transition-metals compound expressed with the above-mentioned general formula (II-b) below is shown, it is not limited to these.

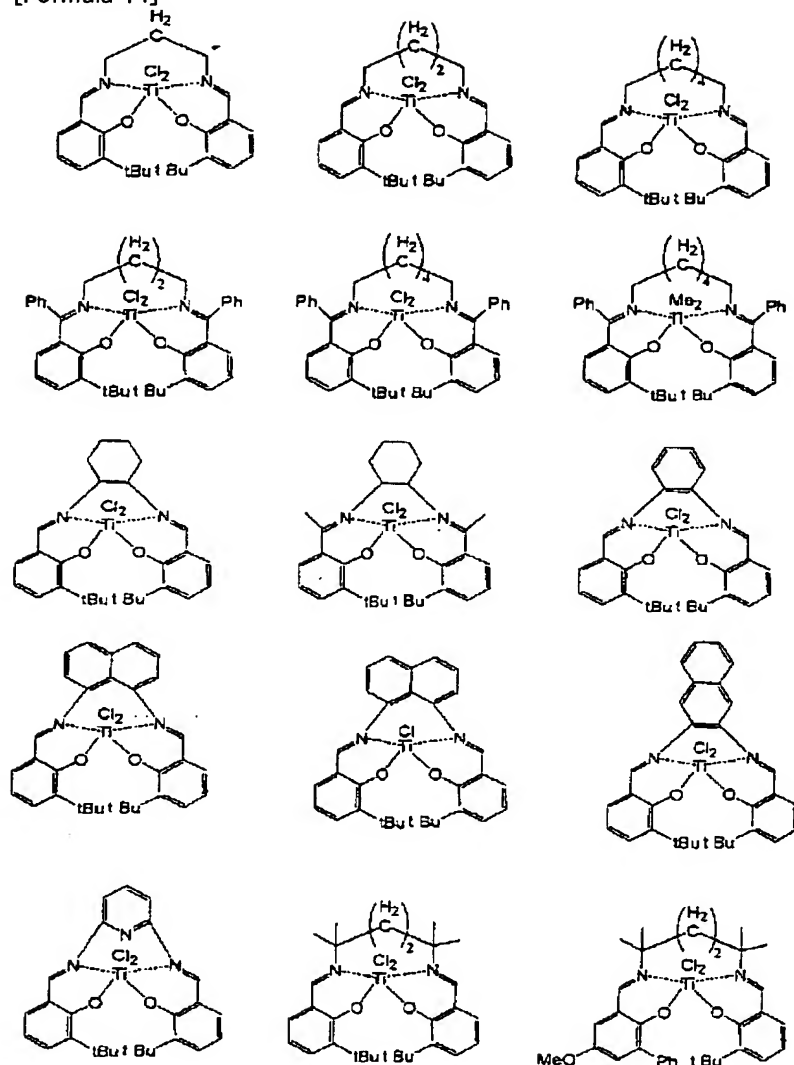
[0085]

[Formula 13]



[0086]

[Formula 14]



[0087] In addition, Me shows a methyl group during the above-mentioned instantiation, and Ph shows a phenyl group. In this invention, the transition-metals compound which transposed the titanium metal to metals other than titanium, such as a zirconium and a hafnium, can also be used in the above compounds.

[0088] (b-1) It is used by organometallic compound this invention (b-1). As an organometallic compound, the organometallic compound of the following periodic-table the 1st and 2 groups and, and the 12th and 13 group is specifically used.

[0089] (b-1a) General formula $\text{RaMAl(ORb)}_n \text{Hp Xq}$ (Ra and Rb among a formula) even when it is mutually the same — differing — **** — a carbon atomic number — 1-15 — the hydrocarbon group of 1-4 is shown preferably, X shows a halogen atom, $0 < m \leq 3$ and n are [$0 \leq p < 3$ and q of $0 \leq n < 3$ and p] the number of $0 \leq q < 3$, and m is $m+n+p+q=3$. The organoaluminium compound expressed.

[0090] (b-1b) general formula ** alkylation object of the 1st group metal of a periodic table and aluminum which are expressed with $\text{M}_2 \text{AlRa}_4$ (the inside of a formula, and M_2 — Li, Na, or K — being shown — Ra — a carbon atomic number — 1-15 — the hydrocarbon group of 1-4 is shown preferably.).

[0091] (b-1c) general formula Dialkyl compound of the 2nd group of the periodic table to whom it is expressed with Ra Rb M_3 (even when the inside of a formula, Ra, and Rb are mutually the same — differing — **** — a carbon atomic number — 1-15 — the hydrocarbon group of 1-4 is shown preferably, and M_3 is Mg, Zn, or Cd.), or the 12th group metal.

[0092] The following compounds etc. can be illustrated as an organoaluminium compound which belongs above (b-1a).

general formula Organoaluminium compound; expressed with $\text{RaM aluminum(ORb)}_3\text{-m}$ (even when the inside of a formula, Ra, and Rb are mutually the same — differing — **** — a carbon atomic number — 1-15 — the hydrocarbon group of 1-4 is shown preferably, and m is the number of $1.5 \leq m \leq 3$ preferably.)

general formula Organoaluminium compound; expressed with $\text{RaM AlX}_3\text{-m}$ (the inside of a formula, and Ra — a

carbon atomic number — 1 — the hydrocarbon group of 1-4 is shown preferably, X shows a halogen atom, and m is $0 < m < 3$ preferably.)

general formula Organoaluminium compound; expressed with Ram $\text{AlH}_3\text{-m}$ (the inside of a formula, and Ra — a carbon atomic number — 1-15 — the hydrocarbon group of 1-4 is shown preferably, and m is $2 \leq m < 3$ preferably.)

general formula Organoaluminium compound expressed with Ram aluminum(ORb) $n \text{ Xq}$ (even when the inside of a formula, Ra, and Rb are mutually the same — differing — **** — a carbon atomic number — 1-15 — the hydrocarbon group of 1-4 is shown preferably, X shows a halogen atom, $0 \leq n < 3$ and q of $0 < m \leq 3$ and n are the number of $0 \leq q < 3$, and m is $m+n+q=3$.)

[0093] More specifically as an organoaluminium compound belonging to (b-1a) Trimethylaluminum, Triethylaluminum, Triisobutylaluminum, TORIPURO pill aluminum, Tripentylaluminum, trihexyl aluminum, trioctyl aluminum, Tri n-alkylaluminum, such as tridecyl aluminum; Triisopropyl aluminum, Triisobutylaluminum, Tri sec-butyl aluminum, Tri tert-butyl aluminum, Tri 2-methylbutyl aluminum, Tri 3-methylbutyl aluminum, Tri 2-methyl pentyl aluminum, Tri 3-methyl pentyl aluminum, Tri 4-methyl pentyl aluminum, Tri 2-methyl hexyl aluminum, Tri branched chain alkylaluminum, such as Tri 3-methyl hexyl aluminum and Tri 2-ethylhexyl aluminum; Tricyclohexyl aluminum, Tricyclo alkylaluminum, such as tricyclo octyl aluminum; Triphenyl aluminum, Thoria reel aluminum, such as tritolyl aluminum; dialkyl aluminum hydride; $(i\text{-C}_4\text{H}_9) \times \text{Al}(\text{C}_5\text{H}_{10}) \text{ z}$, such as a diisobutyl aluminum hydride (among a formula, x, and y and z are positive numbers and are $z \geq 2x$.) etc. — trialkenylaluminum; isobutyl aluminum methoxides, such as TORIISO prenyl aluminum expressed, — Alkylaluminum alkoxides, such as isobutyl aluminum ethoxide and isobutyl aluminum isopropoxide; A dimethyl aluminum methoxide, Dialkyl aluminum alkoxides, such as diethyl aluminum ethoxide and dibutyl aluminum butoxide; Ethyl aluminum sesquiethoxide, Alkylaluminum sesquialkoxides, such as butyl aluminum sesquibutoxide; The alkylaluminum; diethyl aluminum phenoxide which has the average presentation expressed with $\text{Ra}_2.5\text{aluminum (ORb)}_0.5$ etc. and by which alkoxy ** was carried out partially, Diethyl aluminum (2, 6-G t-butyl-4-methyl phenoxide), An ethyl aluminum screw (2, 6-G t-butyl-4-methyl phenoxide), Diisobutyl aluminum (2, 6-G t-butyl-4-methyl phenoxide), Dialkyl aluminum aryl oxide, such as an isobutyl aluminum screw (2, 6-G t-butyl-4-methyl phenoxide); Dimethyl aluminum chloride, A diethylaluminum chloride, dibutyl aluminum chloride, diethyl aluminum bromide, Dialkyl aluminum halide, such as diisobutyl aluminum chloride; Ethylaluminum sesquichloride, Alkylaluminum sesquihalide, such as butyl aluminum sesquichloride and ethylaluminum sesquibromide; Ethyl aluminum dichloride, propyl aluminum dichloride and butyl aluminum — a jib — the alkylaluminum; diethyl aluminum hydride halogenated partially [alkylaluminum dihalide, such as ROMIDO, etc.] — Dialkylaluminum hydrides, such as a dibutyl aluminum hydride; An ethyl aluminum dihydrido, Alkylaluminum hydrogenated partially [others, such as alkylaluminum dihydridos, such as a propyl aluminum dihydrido,]; Ethyl aluminum ethoxy chloride, The alkylaluminum which alkoxy-**(ed) and was halogenated partially [butyl aluminum butoxy chloride, ethyl aluminum ethoxy bromide, etc.] can be mentioned.

[0094] Moreover (b-1a), the organoaluminium compound which could also use the similar compound, for example, two or more aluminium compounds combined through the nitrogen atom can be mentioned. as such a compound — concrete — $2(\text{C}_2\text{H}_5) \text{ AlN}(\text{C}_2\text{H}_5) \text{ aluminum } (\text{C}_2\text{H}_5)_2$ etc. — it can mention.

[0095] as the compound which belongs above (b-1b) — $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ and $\text{LiAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_4$ etc. — it can mention. Moreover, in addition to this, it is also alike (b-1), As an organometallic compound, methyl lithium, an ethyl lithium, a propyl lithium, butyl lithium, methyl magnesium bromide, methyl magnesium chloride, ethyl magnesium bromide, ethyl magnesium chloride, propyl magnesium bromide, propyl magnesium chloride, butyl magnesium bromide, butyl magnesium chloride, dimethyl magnesium, diethyl magnesium, dibutyl magnesium, butyl ethyl magnesium, etc. can also be used.

[0096] Moreover, combination with a compound with which the above-mentioned organoaluminium compound is formed within a polymerization system, for example, aluminum halide, and alkyl lithium, or the combination of aluminum halide and alkyl magnesium can also be used.

[0097] (b-1) In an organometallic compound, an organoaluminium compound is desirable. It is above (b-1). An organometallic compound is one-sort independent, or is combined two or more sorts and used.

[0098] (b-2) It is used by organic aluminum oxy compound this invention (b-2). An organic aluminum oxy compound may be an organic aluminum oxy compound of benzene insolubility which may be well-known aluminosilane and is conventionally illustrated by JP,2-78687,A.

[0099] Conventionally, well-known aluminosilane can be manufactured by the following approaches, and is usually obtained as a solution of a hydrocarbon solvent, for example.

(1) How to add organoaluminium compounds, such as trialkylaluminum, to hydrocarbon medium suspension, such as the salts containing the compound containing the water of adsorption, or water of crystallization, for example, a magnesium chloride hydrate, a copper-sulfate hydrate, an aluminum-sulfate hydrate, a nickel-sulfate hydrate, and the 1st cerium hydrate of chlorination, and to make the water of adsorption or water of crystallization, and an organoaluminium compound react to it.

(2) How to make direct water, ice, or a steam act on organoaluminium compounds, such as trialkylaluminum, in media, such as benzene, toluene, ethyl ether, and a tetrahydrofuran.

(3) How to make organic stannic-acid ghosts, such as dimethyl tin oxide and dibutyltin oxide, react to organoaluminium compounds, such as trialkylaluminum, in media, such as Deccan, benzene, and toluene.

[0100] In addition, this aluminosilane may contain a little organic metal component. Moreover, after distilling and removing a solvent or an unreacted organoaluminium compound from the collected solution of the above-mentioned aluminosilane, a solvent may be made to suspend in the poor solvent of remelting or aluminosilane.

[0101] Specifically, the same organoaluminum compound as what was illustrated as an organoaluminum compound which belongs above (b-1a) can be mentioned as an organoaluminum compound used in case aluminosilane is prepared.

[0102] Trialkylaluminum and tricyclo alkylaluminum are desirable and especially trimethylaluminum is [among these] desirable. The above organoaluminum compounds are one-sort independent, or are combined two or more sorts and used.

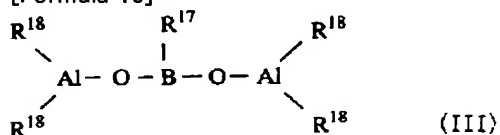
[0103] As a solvent used for preparation of aluminosilane, hydrocarbon solvents, such as halogenide division of petroleum fraction [, such as alicyclic group hydrocarbon; gasolines, such as aliphatic hydrocarbon; cyclopentanes such as aromatic hydrocarbon; pentanes, such as benzene, toluene, a xylene, a cumene, and a cymene a hexane, a heptane, an octane, Deccan, a dodecane, hexadecane and OKUTA decane, a cyclohexane, cyclooctane, and methylcyclopentane., kerosene, and gas oil]; and the above-mentioned aromatic hydrocarbon, aliphatic hydrocarbon, and an alicyclic group hydrocarbon, a chlorination object, and a bromination object, are mentioned. Furthermore, ether, such as ethyl ether and a tetrahydrofuran, can also be used. Aromatic hydrocarbon or aliphatic hydrocarbon is desirable especially among these solvents.

[0104] Moreover, the organic aluminum oxy compound of benzene insolubility used by this invention has that desirable whose aluminum component which dissolves in 60-degree C benzene is usually insolubility or poor solubility 5% or less 10% or less to what [what is 2% or less especially preferably], i.e., benzene, preferably in aluminum atom conversion.

[0105] The organic aluminum oxy compound which contained the boron expressed with the following general formula (III) as an organic aluminum oxy compound used by this invention can also be mentioned.

[0106]

[Formula 15]



[0107] As for R¹⁷, a carbon atomic number shows the hydrocarbon group of 1-10 among a formula. You may differ, even if R¹⁸ is mutually the same, and a hydrogen atom, a halogen atom, and a carbon atomic number show the hydrocarbon group of 1-10.

[0108] The organic aluminum oxy compound containing the boron expressed with said general formula (III) is the following general formula (the alkyl boron acid expressed with IV), and R¹⁷-B-(OH)₂ — (IV) (R¹⁷ shows the same radical as the above among a formula.)

An organoaluminum compound can be manufactured in an inert solvent under an inert gas ambient atmosphere by making it react at the temperature of -80 degrees C - a room temperature for 1 minute to 24 hours.

[0109] As a concrete thing of the alkyl boron acid expressed with said general formula (IV), methyl boron acid, ethyl boron acid, isopropyl boron acid, n-propyl boron acid, n-butyl boron acid, isobutyl boron acid, n-hexyl boron acid, cyclohexyl boron acid, phenyl boron acid, 3, 5-difluoro boron acid, pentafluorophenyl boron acid, 3, and 5-screw (trifluoromethyl) phenyl boron acid etc. is mentioned. In these, a methyl boron acid, n-butyl boron acid, an isobutyl boron acid, 3, a 5-difluoro phenyl boron acid, and a pentafluorophenyl boron acid are desirable. These are one-sort independent, or are combined two or more sorts and used.

[0110] Specifically, the same organoaluminum compound as what was illustrated as an organoaluminum compound which belongs above (b-1a) can be mentioned as such an alkyl boron acid and an organoaluminum compound made to react.

[0111] Trialkylaluminum and tricyclo alkylaluminum are desirable and especially trimethylaluminum, triethylaluminum, and triisobutylaluminum are [among these] desirable. These are one-sort independent, or are combined two or more sorts and used.

[0112] It is above. (b-2) An organic aluminum oxy compound is one-sort independent, or is combined two or more sorts and used.

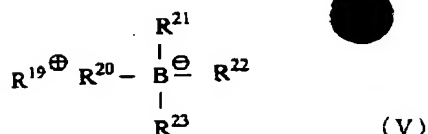
(b-3) The compound (b-3) which reacts with the transition-metals compound (A) used by compound this invention which reacts with a transition-metals compound and forms an ion pair, and forms an ion pair (It is hereafter called an "ionization ionicity compound".) If it carries out, JP,1-501950,A, JP,1-502036,A, JP,3-179005,A, JP,3-179006,A, JP,3-207703,A, The Lewis acid indicated by JP,3-207704,A, USP-5321106 No., etc., an ionicity compound, a borane compound, a carborane compound, etc. can be mentioned. Furthermore, a heteropoly compound and an iso poly compound can also be mentioned.

[0113] Specifically as Lewis acid, it is BR₃ (R). it is the phenyl group or fluorine which may have substituents, such as a fluorine, a methyl group, and a trifluoromethyl radical. The compound shown is mentioned. For example, trifluoro boron, triphenyl boron, Tris (4-fluoro phenyl) boron, tris (3, 5-difluoro phenyl) boron, Tris (4-fluoro methylphenyl) boron, tris (pentafluorophenyl) boron, tris (p-tolyl) boron, tris (o-tolyl) boron, tris (3, 5-dimethylphenyl) boron, etc. are mentioned.

[0114] As an ionicity compound, the compound expressed with the following general formula (V), for example is mentioned.

[0115]

[Formula 16]



[0116] As R¹⁹, H⁺, a carbonium cation, an oxonium cation, an ammonium cation, a phosphonium cation, a cycloheptyltrienyl cation, the ferro SENIUMU cation that has transition metals are mentioned among a formula.

[0117] even when R²⁰-R²³ are mutually the same — differing — **** — an organic radical — they are an aryl group or a permutation aryl group preferably. Specifically, 3 permutation carbonium cations, such as a triphenyl carbonium cation, the Tori (methylphenyl) carbonium cation, and the Tori (dimethylphenyl) carbonium cation, etc. are mentioned as said carbonium cation.

[0118] As said ammonium cation, specifically A trimethylammonium cation, a triethyl ammonium cation, A TORIPURO pill ammonium cation, a tributyl ammonium cation, Trialkylammonium cations, such as a Tori (n-butyl) ammonium cation; N and N-dimethyl anilinium cation, N and N-diethyl anilinium cation, N, and N- an N [, such as 2, 4, and 6-pentamethylanilinium cation,] and N-dialkyl anilinium cation; JI (isopropyl) ammonium cation — Dialkyl ammonium cations, such as a dicyclohexyl ammonium cation, etc. are mentioned.

[0119] Specifically, thoria reel phosphonium cations, such as an triphenyl phosphonium cation, the Tori (methylphenyl) phosphonium cation, and the Tori (dimethylphenyl) phosphonium cation, etc. are mentioned as said phosphonium cation.

[0120] As R¹⁹, a carbonium cation, an ammonium cation, etc. are desirable and triphenyl carbonium cation, N, and N-dimethyl anilinium cation, N, and N-diethyl anilinium cation is especially desirable.

[0121] Moreover, as an ionicity compound, trialkyl permutation ammonium salt, N, and N-dialkyl anilinium salt, dialkyl ammonium salt, a thoria reel HOSUFONIUMU salt, etc. can also be mentioned.

[0122] As trialkyl permutation ammonium salt, specifically For example, triethyl ammonium tetrapod (phenyl) boron, TORIPURO pill ammonium tetrapod (phenyl) boron, Tori (n-butyl) ammonium tetrapod (phenyl) boron, trimethylammonium tetrapod (p-tolyl) boron, Trimethylammonium tetrapod (o-tolyl) boron, Tori (n-butyl) ammonium tetrapod (pentafluorophenyl) boron, TORIPURO pill ammonium tetrapod (o, p-dimethylphenyl) boron, Tori (n-butyl) ammonium tetrapod (m and m-dimethylphenyl) boron, Tori (n-butyl) ammonium tetrapod (p-trifluoro methylphenyl) boron, Tori (n-butyl) ammonium tetrapod (3, 5-ditrifluoromethyl phenyl) boron, Tori (n-butyl) ammonium tetrapod (o-tolyl) boron, etc. are mentioned.

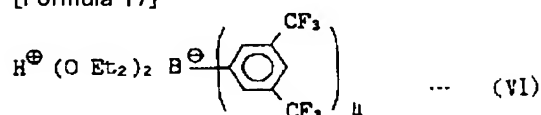
[0123] as N and N-dialkyl anilinium salt — concrete — for example, N and N-dimethyl anilinium tetrapod (phenyl) boron, N, and N-diethyl anilinium tetrapod (phenyl) boron, N, and N- 2, 4, and 6-pentamethylanilinium tetrapod (phenyl) boron etc. is mentioned.

[0124] JI (1-propyl) ammonium tetrapod (pentafluorophenyl) boron, dicyclohexyl ammonium tetrapod (phenyl) boron, etc. are specifically as dialkyl ammonium salt mentioned.

[0125] Furthermore, triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate, N, and N-dimethyl anilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate, ferro SENIUMU tetrapod (pentafluorophenyl) borate, triphenyl KARUBENIUMUPENTA phenyl cyclopentadienyl complex, N, and N-diethyl anilinium PENTAFENIRU cyclopentadienyl complex, the following type (VI), or (VII) the boron compound expressed can also be mentioned as an ionicity compound.

[0126]

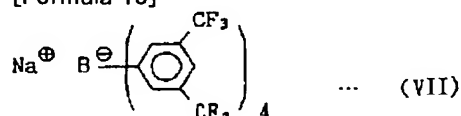
[Formula 17]



[0127] (Et shows an ethyl group among a formula.)

[0128]

[Formula 18]



[0129] As a borane compound, specifically For example, decaborane (14); screw [Tori (n-butyl) ammonium] nona borate, Screw [Tori (n-butyl) ammonium] deca borate, screw [Tori (n-butyl) ammonium] undeca borate, Screw [Tori (n-butyl) ammonium] dodeca borate, screw [Tori (n-butyl) ammonium] deca chloro deca borate, The salt of anions, such as screw [Tori (n-butyl) ammonium] dodeca chloro dodeca borate; Tori (n-butyl) ammonium screw (dodeca hydride dodeca borate) cobalt acid chloride (III), The salt of metal borane anions, such as screw [Tori (n-butyl) ammonium] screw (dodeca hydride dodeca borate) nickel acid chloride (III), etc. is mentioned.

[0130] As a carborane compound, specifically For example, 4-cull BANONA borane (14), 1, 3-JIKARUBA nona borane (13), 6, 9-JIKARUBA decaborane (14), The dodeca hydride-1-phenyl -1, 3-JIKARUBA nona borane, The dodeca hydride-1-methyl -1, 3-JIKARUBA nona borane, undecahydride -1, the 3-dimethyl -1, 3-JIKARUBA nona borane, 7, 8-JIKARUBA undeca borane (13), 2, 7-JIKARUBA undeca borane (13), Undecahydride -7, the 8-dimethyl

-7, 8-JIKARUBA undeca borate, The dodeca hydride-11-methyl -2, 7-JIKARUBA undeca borane, Tori (n-butyl) ammonium 1-cull BADEKA borate, Tori (n-butyl) ammonium 1-KARUBA undeca borate, Tori (n-butyl) ammonium 1-KARUBA dodeca borate, Tori (n-butyl) ammonium 1-trimethylsilyl-1-cull BADEKA borate, Tori (n-butyl) ammonium BUROMO-1-KARUBA dodeca borate, Tori (n-butyl) ammonium 6-cull BADEKA borate (14), Tori (n-butyl) ammonium 6-cull BADEKA borate (12), Tori (n-butyl) ammonium 7-KARUBA undeca borate (13), Tori (n-butyl) ammonium 7, 8-dicarba undecaborate (12), Tori (n-butyl) ammonium 2, 9-dicarba undecaborate (12), The Tori (n-butyl) ammonium dodeca hydride-8-methyl -7, 9-dicarba undecaborate, Tori (n-butyl) ammonium undecahydride-8-ethyl -7, 9-dicarba undecaborate, Tori (n-butyl) ammonium undecahydride-8-butyl -7, 9-dicarba undecaborate, The Tori (n-butyl) ammonium undecahydride-8-allyl compound -7, 9-dicarba undecaborate, Tori (n-butyl) ammonium undecahydride-9-trimethylsilyl -7, 8-dicarba undecaborate, The salt of anions, such as Tori (n-butyl) ammonium undecahydride -4 and 6-dibromo-7-KARUBA undeca borate; Tori (n-butyl) ammonium screw (nona hydride -1, 3-JIKARUBA nona borate) cobalt acid chloride (III), A Tori (n-butyl) ammonium screw (undecahydride -7, 8-dicarba undecaborate) ferrate (III), Tori (n-butyl) ammonium screw (undecahydride -7, 8-dicarba undecaborate) cobalt acid chloride (III), Tori (n-butyl) ammonium screw (undecahydride -7, 8-dicarba undecaborate) nickel acid chloride (III), Tori (n-butyl) ammonium screw (undecahydride -7, 8-dicarba undecaborate) cuprate (III), A Tori (n-butyl) ammonium screw (undecahydride -7, 8-dicarba undecaborate) aurate (III), A Tori (n-butyl) ammonium screw (nona hydride -7, 8-dimethyl -7, 8-dicarba undecaborate) ferrate (III), A Tori (n-butyl) ammonium screw (nona hydride -7, 8-dimethyl -7, 8-dicarba undecaborate) chromate (III), Tori (n-butyl) ammonium screw (TORIBUROMOOKUTA hydride -7, 8-dicarba undecaborate) cobalt acid chloride (III), A tris [Tori (n-butyl) ammonium] screw (undecahydride-7-KARUBA undeca borate) chromate (III), A screw [Tori (n-butyl) ammonium] screw (undecahydride-7-KARUBA undeca borate) manganate (IV), Screw [Tori (n-butyl) ammonium] screw (undecahydride-7-KARUBA undeca borate) cobalt acid chloride (III), The salt of metal carborane anions, such as screw [Tori (n-butyl) ammonium] screw (undecahydride-7-KARUBA undeca borate) nickel acid chloride (IV), etc. is mentioned.

[0131] The heteropoly compound consists of an atom chosen from silicon, Lynn, titanium, germanium, an arsenic, and tin, and one sort or two sorts or more of atoms chosen from vanadium, niobium, molybdenum, and a tungsten. Specifically Lynn vanadium acid, Germano vanadium acid, arsenic vanadium acid, Lynn niobic acid, Germano niobic acid, a SHIRIKONO molybdic acid, molybdophosphoric acid, A titanium molybdic acid, the Germano molybdic acid, an arsenic molybdic acid, a tin molybdic acid, A tungstophosphoric acid, the Germano tungstic acid, a tin tungstic acid, Phosphorus molybdo vanadium acid, a phosphorus tongue SUTOBANAJINN acid, the Germano TANGUSUTOBANAJINN acid, Phosphorus molybdo TANGUSUTO vanadium acid, Germano molybdo TANGUSUTO vanadium acid, On the metal of the salt of a periodic table of a phosphorus molybdo tungstic acid, phosphorus molybdo niobic acid, and these acids, for example, the 1st group, and two groups, and a concrete target It is not this limitation although organic salt with a salt with a lithium, sodium, a potassium, a rubidium, caesium, beryllium, magnesium, calcium, strontium, barium, etc., a triphenyl ethyl salt, etc. can be used.

[0132] It is above. (b-3) An ionization ionicity compound is one-sort independent, or is combined two or more sorts and used. In the case of a polymerization, although the usage of each component and addition sequence are chosen as arbitration, the following approaches are illustrated.

[0133] (1) Component (A) (B-1), Organometallic compound (B-2), How to add at least one sort of components (B) (only henceforth "a component (B)") chosen from an organic aluminum oxy compound and (B-3) an ionization ionicity compound to curing units in order of arbitration.

[0134] (2) How to add a component (A), the catalyst component for which the component (B-1) was contacted beforehand, and a component (B-3) to curing units in order of arbitration.

(3) How to add the catalyst component for which the component (A) and the component (B-1) were contacted beforehand, and a component (B-1) and a component (B-3) to curing units in order of arbitration. In this case, even if a component (B-1) is the same, they may differ.

[0135] (4) How to add the catalyst component for which the component (A), the component (B-1), and the component (B-3) were contacted beforehand, and a component (B-1) to curing units in order of arbitration. In this case, even if a component (B-1) is the same, they may differ.

[0136] (5) How to add the catalyst for which the component (A) and the component (B-2) were contacted beforehand to curing units.

(6) How to add a component (A) and a component (B-2) to curing units in order of the catalyst component contacted beforehand and a component (B-1), or (B-2) arbitration. In this case, even if a component (B-2) is the same, they may differ.

[0137] In this invention, a polymerization can be carried out also in any of liquid phase polymerization methods, such as a dissolution polymerization and a suspension polymerization, or a vapor-phase-polymerization method. As an inert hydrocarbon medium used in a liquid phase polymerization method, halogenated hydrocarbon or such mixture, such as aromatic hydrocarbon; ethylene chloride, such as alicycle group hydrocarbon; benzene, such as aliphatic hydrocarbon; cyclopentanes, such as a propane, butane, a pentane, a hexane, a heptane, an octane, Deccan, a dodecane, and kerosene, a cyclohexane, and methylcyclopentane, toluene, and a xylene, chlorobenzene, and dichloromethane, etc. can be mentioned, and, specifically, the olefin itself can also be used as a solvent.

[0138] It faces performing the polymerization of an olefin using the above catalysts for olefin polymerization, and 10-12 to ten - two mols (A) of components are usually used in an amount which becomes 10-10 to ten - three mols preferably.

[0139] Component (b-1) Component (b-1) A mole ratio [(b-1) / M] with the transition-metals atom (M) in a

component (A) is usually used 0.01-100000, and an amount that is preferably set to 0.05-50000. Component (b-2) The mole ratio $[(b-2)/M]$ of the aluminum atom in a component (b-2) and the transition-metals atom (M) in a component (A) is usually used in 10-500000, and an amount that is preferably set to 20-100000. Component (b-3) Component (b-3) A mole ratio $[(b-3)/M]$ with the transition-metals atom (M) in a component (A) is usually used in 1-20, and an amount that is preferably set to 1-10.

[0140] Moreover, the range of -50-+200 degrees C of polymerization temperature of the olefin using such a catalyst for olefin polymerization is usually 0-170 degrees C preferably. the polymerization preassure force — usually — ordinary pressure -100 kg/cm² — desirable — ordinary pressure -50 kg/cm² It is under a condition and a polymerization reaction can be performed also in which approach of a batch process, half-continuous system, and continuous system. It is also possible to divide a polymerization into two or more steps where reaction conditions differ, and to perform it furthermore.

[0141] The release agent for toners concerning this invention consists of a low-molecular-weight ethylene system polymer with which the end concerning this invention may denaturalize. This release agent is used as a component of the toner for electrostatic-charge image development with an electrification control agent etc. binding resin (a), a coloring agent (b), and if needed, the number average molecular weight of this release agent — the range of 300 thru/or 2000 — it is the range of 400 thru/or 1000 preferably.

[0142] If it consists of thermoplastics generally blended to the development material of an electrostatic-charge image, any will be sufficient as the above-mentioned binding resin (a), and it will not be restricted especially. For example, what consists of styrene resin, a styrene-acrylic ester acid copolymer, acrylic resin, styrene-butadiene resins, ketone resin, maleic resin, polyester resin, polyvinyl acetate resin, cumarone resin, phenol resin, silicone resin, polyurethane, an epoxy resin, terpene resin, a polyvinyl butyral, poly butyl methacrylate, a polyvinyl chloride, polyethylene, polypropylene, polybutadiene, an ethylene-vinylacetate copolymer, rosin resin, etc. is mentioned. A styrene-acrylic ester copolymer with fixable [sufficient], polyester aromatic series resin, and especially an epoxy resin are desirable at softening temperature (90 degrees C - 120 degrees C) suitable in these.

[0143] If generally blended to the development material of an electrostatic-charge image, any will be sufficient as the coloring agent of the above (b), and it will not be restricted especially. For example, a pigment or colors, such as carbon black, copper-phthalocyanine-blue, aniline-bule, ARUKO oil blue, chrome yellow, ultra marine blue, quinoline yellow, lamp black, rose-bengal, diazo yellow, Rhodamine B lake, and carmine 6B and the Quinacridone derivative, are mentioned, and even when these are independent one sort, even if they combine two or more sorts, they are used.

[0144] The ratios of the release agent of binding resin / coloring agent / electrification control agent / this invention are about 100/10 / 5 / 0.5 to 40 in a weight ratio, and the blending ratio of coal of the release agent for toners of this invention is usually 100/6 / 2 / 20 preferably. [1-6] [0.5-2] [10-20] [1-10] [0-5]

[0145] The pigment agent concerning this invention consists of a low-molecular-weight ethylene system polymer with which the end concerning this invention may denaturalize. After mixing with a pigment and then mixing with covering color resin, this dispersant is kneaded and corned with an extruder, and is used as a dry color, the Colorcon pound, or a masterbatch.

[0146] the blending ratio of coal of the above-mentioned pigment agent — the pigment 100 weight section — receiving — usually — 25 thru/or the 200 weight sections — it is the range of 50 thru/or the 150 weight sections preferably. The range of number average molecular weight is 1000 thru/or 5000, and the range of it is 1500 thru/or 3000 preferably.

[0147] As covering color resin which can be used, polyethylene, polypropylene, polybutene -1, polybutene -1, the Pori 4-methyl pentene -1, ethylene propylene rubber, Polyolefine system resin, such as an ethylene-vinylacetate copolymer, polystyrene, Styrene resin, such as ABS, the polycarbonate resin obtained from bisphenol A and a phosgene, Thermosetting resin, such as thermoplastics, such as polyester resin, such as polyethylene terephthalate and polybutylene terephthalate, polyamide resin, polyphenylene oxide resin, and a polyvinyl chloride, and phenol resin, and an epoxy resin, can be mentioned.

[0148] Especially, the pigment agent of this invention can be suitably used to thermoplastics. The pigment which can be used can be used for all the pigments known by coloring of synthetic resin from the former. When it illustrates concretely as a pigment, metal; calcium carbonates, such as aluminum, silver, and gold, Carbonates, such as a. barium carbonate; Oxide;aluminum2O3andnH2O, such as ZnO and TiO2, Hydroxides, such as Fe2O3andnH2O; nitrates [, such as sulfate;Bi(OH)2NO3], such as CaSO4 and BaSO4 ;P Chlorides, such as bCl2; [Chromite, such as chromate;CoCrO(s)4, such as CaCrO4 and BaCrO4,] A manganate and permanganate; — nitrites [, such as uranate;K3Co(NO2) 6.3H2O,], such as borate;Na2U2O7.6H2O, such as Cu (BO)2, — silicate [, such as SiO2,]; — *****, such as CuAsO3 and Cu (OH)2, — and **** acid chloride; — acetate [, such as Cu (C2H3O2)2 and Cu (OH)2,]; (NH4) — phosphate [, such as 2MnO2(P2O7) 2,]; — aluminum acid chloride — Molybdate, a zincate, an antimonate, a tungstate selenide, Inorganic pigments, such as a titanate, cyanidation iron salt, phthalate, and CaS, ZnS, CdS, Natural organic pigments, such as a cochineal lake and a MADA lake, naphthol Green Y Nitroso pigments, such as naphthol Green B; Naphthol Yellow S, nitro pigment [, such as pigment chlorin 2G,]; — permanent red 4R; — Hansa Yellow — Azo pigments, such as brilliant carmine 68 and Scarlett 2R; MARAKAIN Green, Basic dye lakes, such as Rhodamine B, acid one, the Green lake, Acid-dye lakes, such as an eosine lake, an alizarin lake, a purpurin lake, Organic pigments, such as phthalocyanine pigments, such as vat dye pigments, such as which mordant dye lake, the thioindigo red B, and intern Indanthrene Orange, a copper phthalocyanine blue, and Phthalocyanine Green, etc. are mentioned.

[0149] Although the pigment of this invention is applicable also to coloring by the approach of coloring by the dry color method, the coloring by the Colorcon pound method or the coloring by the masterbatch method either, it can be especially used for the masterbatch method preferably.

[0150] The lubricant for polyvinyl chloride resin concerning this invention consists of a low-molecular-weight ethylene system polymer with which the end concerning this invention may denaturalize. In the polyvinyl chloride constituent using the lubricant of this invention, the blending ratio of coal of lubricant is the range of the 0.05 weight sections thru/or 5 weight sections to the polyvinyl chloride 100 weight section, and is the 0.1 weight section thru/or 3 weight sections preferably. Moreover, number average molecular weight is in the range of 400 thru/or the 4000 weight sections, the polymer used as lubricant is the range of 500 thru/or the 1000 weight sections preferably, further, in using the denaturation object which denaturalized the end, the acid number of this denaturation object is in the range of 2 thru/or 70, and it is the range of the acid numbers 10-50 preferably. When the acid number of a denaturation object is 70 or more, the initial slippage of lubricant falls and the adhesive prevention effectiveness falls or less by ten. Moreover, the adhesive prevention effectiveness as opposed to a metal in the number average molecular weight of lubricant is inferior, and slippage falls by the first stage and the anaphase at large or more by 4000 400 or less. Moreover, in the loadings rate of lubricant, the slippage effectiveness runs short, above 5 weight sections, slippage becomes superfluous and plasticization of a constituent becomes difficult below at the 0.05 weight sections.

[0151] In order to use the above-mentioned denaturation object as lubricant, the single-sided end vinyl group of the polymer chain of a low-molecular-weight ethylene system polymer or vinylidene radical content oligomer concerning this invention as a monomer which denaturalizes Unsaturated carboxylic acid or its anhydride is mentioned. Specifically An acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic acid, a maleic anhydride, a citraconic acid, An anhydrous citraconic acid, a fumaric acid, an itaconic acid, itaconic acid anhydride, 3-cyclohexene carboxylic acid, 4-cyclohexene carboxylic acid, 5-norbornene-2, 3-dicarboxylic acid, etc. can be mentioned.

[0152] It puts and the polyvinyl chloride resin containing the polyvinyl chloride resin additive of this invention cannot be used, even if it mixes polyethylene, polypropylene, ABS plastics, MBS resin, an ethylene-vinylacetate copolymer, polymethylmethacrylate, etc. to a polyvinyl chloride or a polyvinyl chloride. Moreover, a heat-resistant stabilizer may be further blended with these constituents.

[0153] If a stabilization effect is shown to polyvinyl chloride resin as a heat-resistant stabilizer which can be used, anything, it will be good, for example, such mixture, such as a lead compound, a cadmium compound, a barium compound, a lime compound, a zinc compound, an organotin compound, an epoxy compound, and KIRETA, will be used.

[0154] The polyvinyl chloride constituent containing this invention lubricant may contain the lubricant of further others, a bulking agent, a pigment, the color, the plasticizer, the antistatic agent, and the weathering stabilizer. Since initial slippage is excellent, the adhesiveness over a metal is mitigated and the constituent containing the lubricant concerning this invention can be fabricated to stability, can cross continuous running to a long time, and can perform it.

[0155] The low-molecular-weight ethylene system polymer concerning this invention can be widely used for the application for which well-known low molecular weight polyethylene, such as a wax, is used. In this case, various additives can also be added and used if needed. For example, if the low-molecular-weight ethylene system polymer concerning this invention is used as a coating modifier, a paint film front face can be reformed, for example, it can excel in lusterless effectiveness, and the abrasion resistance of a paint film can be raised, a high-class feeling can be given to a woodwork coating and endurance can be raised.

[0156] Moreover, if the low-molecular-weight ethylene system polymer concerning this invention is used as polish, such as car wax and a floor polish, it can excel in gloss and paint film physical properties can be raised.

[0157] The low-molecular-weight ethylene system polymer concerning this invention is suitable as a release agent for resin shaping, can give a mold-release characteristic to thermoplastics or thermosetting resin, and can raise a molding cycle.

[0158] The low-molecular-weight ethylene system polymer concerning this invention is excellent in compatibility with rubber, gives a mold-release characteristic to rubber, when it is suitable as rubber processing aid which carries out viscosity control and uses as rubber processing aid, it raises the dispersibility of a filler and a pigment, and since it gives a mold-release characteristic and a fluidity to rubber, it can raise the molding cycle at the time of rubber shaping, and an extrusion property.

[0159] the quality of paper to which the low-molecular-weight ethylene system polymer concerning this invention improves the slippage of paper, and surface treatment — as an improver — suitable — quality of paper — when it uses as an improver, dampproofing, gloss, surface hardness, blocking resistance, and abrasion resistance can be raised, a high-class feeling can be given to paper and endurance can be raised.

[0160] The low-molecular-weight ethylene system polymer concerning this invention can raise the abrasion resistance on the front face of ink, and thermal resistance, when it is suitable as a wear-resistant improver for ink and uses as a wear-resistant improver. The low-molecular-weight ethylene system polymer concerning this invention is suitable as a textile finishing assistant, and when resinating fiber and it uses as a textile finishing assistant, it can give flexibility and slippage to fiber.

[0161] The low-molecular-weight ethylene system polymer concerning this invention is suitable as a hot melt additive, and can give thermal resistance and a fluidity to hot melt adhesive. The quality of the hot melt adhesive in the field as which the thermal resistance of an automobile, building materials, etc. is required can be raised. The

low-molecular-weight ethylene system polymer concerning this invention is suitable as an electric insulation agent, for example, can raise the electric insulation of a film capacitor, and a heat-resistant target. The low-molecular-weight ethylene system polymer concerning this invention is suitable as a compounding agent to natural waxes, such as a crayon and a candle, and can raise surface hardness and softening temperature.

[0162]

[Effect of the Invention] Since the low-molecular-weight ethylene system polymer of this invention has the unsaturated bond of the vinyl mold which has reactivity at the single-sided end of a polymer chain, or a vinylidene mold, it can give the functional group of arbitration by the various denaturation technique.

[0163] Such a polymer and its denaturation object can offer the toner release agent in which the elevated-temperature mold-release characteristic was excellent in, and low-temperature fixable one was excellent. Moreover, said polymer and its denaturation object can offer the pigment agent excellent in pigment dispersibility.

[0164] Furthermore, said polymer and its denaturation object can offer the lubricant for polyvinyl chloride resin excellent in initial slippage.

[0165]

[Example] Hereafter, although this invention is explained still more concretely based on an example, this invention is not limited to these.

[0166] In addition, in this example, limiting viscosity ($[\eta]$) was measured in 135 degrees C and a decalin. molecular weight distribution (Mw/Mn) — the Millipore Corp. make — using GPC-150, it is the following, and made and measured.

[0167] TSK whose column sizes are the diameter of 27mm, and die length of 600mm as a separation column GNH Using HT, column temperature was made into 140 degrees C, the mobile phase was developed by part for 1.0ml/, using 0.025 % of the weight (Takeda Chemical) of BHT(s) as o-dichlorobenzene (Wako Pure Chem) and an antioxidant, sample concentration was made into 0.1 % of the weight, the sample injection rate was made into 500 microliter, and the differential refractometer was used as a detector. The thing by TOSOH CORP. was used for standard polystyrene.

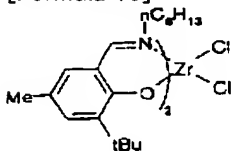
[0168] It substituted asking for the acid number for the quantum of end carbonyl. A potassium-hydroxide neutralization process is used for the acid number, and it is JIS. It applied to K-5902 correspondingly.

[0169]

[The synthetic example 1] Hexane 1L was inserted in the autoclave made from SUS of content volume 2L which fully carried out the nitrogen purge. Subsequently, after carrying out the temperature up of the temperature in a system to 120 degrees C, the polymerization was started by pressing methyl aluminoxane 1.25mmol and compound (A-1) 0.001mmol fit with ethylene. By supplying ethylene continuously after that, total pressure was kept at 30kg/cm² and the polymerization was performed for 15 minutes at 120 degrees C. Unreacted ethylene was purged after suspending a polymerization by adding a small amount of methanol in a system. The polymer was deposited by throwing in the obtained polymer solution in the methanol of an overlarge. Filtration recovered the polymer and reduced pressure drying was carried out at 80 degrees C for 10 hours. Consequently, limiting viscosity $[\eta]$ is 0.11 dl/g and polyethylene oligomer 55.2g the number of Mn is [1.9 and the number of vinyl groups per 1000 carbon / g] 14.6 for 900 and Mw/Mn was obtained.

[0170]

[Formula 19]



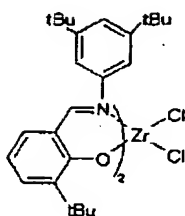
化合物 (A - 1)

[0171]

[The synthetic example 2] At the room temperature, heptane 850ml was inserted in 2made from SUS L autoclave which fully enough carried out the nitrogen purge, and the temperature up was carried out to it to 50 degrees C. Then, the propylene was inserted in until the pressure was set to 5.5kg/cm²G, keeping at 50 degrees C, and it pressurized with ethylene until total pressure was further set to 8kg/cm²G. Then, 0.001mmol(s) were pressed fit for methyl aluminoxane 1.25mmol and a compound (A-2), and the polymerization was started. The polymerization was performed at 50 degrees C for 15 minutes, supplying ethylene continuously. The unreacted monomer was purged, after adding a small amount of methanol and suspending a polymerization. The obtained polymer solution was thrown into the methanol of an overlarge, and the polymer was deposited. Filtration recovered the obtained polymer and reduced pressure drying was carried out at 130 degrees C for 10 hours. consequently, limiting viscosity $[\eta]$ — 0.40 dl/g — it is — a propylene content — 4.5-mol% and Mn — 1600 and Mw/Mn — the vinyl group per 1.9 and 1000 carbon, and vinylidene — oligomer 36.5g whose base is 7.2 pieces was obtained.

[0172]

[Formula 20]



化合物 (A-2)

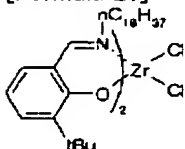
[0173]

[The synthetic example 3] [denaturation of an end unsaturated bond] — oligomer 25g obtained in the synthetic example 2 and $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.41g were inserted in the 100ml autoclave made from SUS which fully carried out the nitrogen purge, and it agitated at 230 degrees C for 5 hours. Then, maleic anhydride which dissolved 5.9g and tetramethylpiperidine nitro oxide 3mg are inserted in, and 5kg/cm²G was pressurized and it was made to react for 20 minutes with nitrogen. After the sample had dissolved, it took out small quantity every, and it supplied in the cyclohexane of an overlarge, and insoluble matter was removed by filtration. After carrying out reduced pressure distilling off of the cyclohexane in filtrate, reduced pressure drying of the obtained residue was carried out at 100 degrees C for 10 hours. Consequently, 25.5g of denaturation objects which carried out maleic-anhydride denaturation of the end was acquired. [0174]

[The synthetic example 4] At the room temperature, heptane 850ml was inserted in 2made from SUS L autoclave which fully enough carried out the nitrogen purge, and the temperature up was carried out to it to 50 degrees C. Then, the propylene was inserted in until the pressure was set to 5.5kg/cm²G, keeping at 50 degrees C, and it pressurized with ethylene until total pressure was further set to 8kg/cm²G. Then, 0.001mmol(s) were pressed fit for methyl aluminoxane 1.25mmol and a compound (A-3), and the polymerization was started. The polymerization was performed at 50 degrees C for 15 minutes, supplying ethylene continuously. The unreacted monomer was purged, after adding a small amount of methanol and suspending a polymerization. The obtained polymer solution was thrown into the methanol of an overlarge, and the polymer was deposited. Filtration recovered the obtained polymer and reduced pressure drying was carried out at 130 degrees C for 10 hours. consequently, limiting viscosity $[\eta]$ — 0.20 dl/g — it is — a propylene content — 3.8-mol% and M_n — 2300 and M_w/M_n — the vinyl group per 2.0 and 1000 carbon, and vinylidene — oligomer 28.7g whose base is 5.5 pieces was obtained.

[0175]

[Formula 21]



化合物 (A-3)

[0176]

[The synthetic example 5] the denaturation which carried out maleic-anhydride denaturation of the end as a result of processing like the synthetic example 3 using the oligomer obtained in the example 4 of [denaturation of end unsaturated bond] composition — 23.1g of adults was obtained. [0177]

[Table 1]

合成したPEオリゴマーの基本物性

	Mw	Mn	Mw/Mn	1000炭素当りの ビニル基数 (個/ 1000C)	アクリレン 含量 (mol%)	酸価 mgKOH /g
合成例 1	1700	900	1.9	14.6	—	—
合成例 2	3100	1600	1.9	7.2	4.5	—
合成例 3	—	—	—	—	—	20
合成例 4	4600	2300	2.0	5.5	3.8	—
合成例 5	—	—	—	—	—	17

[0178]

[Example 1] The resin (Mitsui Chemicals, Inc. make, CPR-100) 87 section for binders, and the carbon black (MA100; Mitsubishi Chemical make) 8.0 section, The electrification regulator (BONTRON S-34; ORIENT chemical-industry company make) 1.0 section, cooling after setting it as 120 degrees C and kneading using the biaxial kneading machine after carrying out preliminary mixing of the polyethylene oligomer 5.0 section compounded in the synthetic example 1 with a Henschel mixer, and coarse grinding — it pulverized, and classified by the sizer further and the 6.0-18.0-micrometer toner was obtained. Subsequently, the hydrophobic silica (R-972, product made from Aerosil) was added from the outside at a rate used as 0.4 % of the weight to the above-mentioned toner, this was mixed with the Henschel mixer, and the toner was obtained. As a result of evaluating the toner obtained by the above, 135 degrees C and the offset generating temperature (B) of the minimum fixing temperature (A) were 240 degrees C or

more.

[0179] These evaluation approaches were performed as it was the following.

After creating a non-established image with the copying machine which changed suitably the electrophotography copying machine of the minimum fixing temperature (A) marketing, the fixing section of the copying machine of marketing of this non-established image was fixed using the heat roller anchorage device changed suitably. The fixing rate with a heat roller was made into 210 mm/sec, it changed 5 degrees C of temperature of a heat roller at a time, and the toner was established. Covered the obtained fixing image for the 0.5kg load with the sand rubber (dragonfly pencil company make), it was made to rub 10 times, and the friction test was performed. The image concentration before and behind this friction test was measured with a Macbeth style reflection density meter. The rate of change of the image concentration in each temperature considered as the minimum fixing temperature with the minimum fixing temperature used as 70% or more. In addition, the heat roller anchorage device used here does not have a silicone oil feeder style. Moreover, the environmental condition was made into ordinary temperature ordinary pressure (temperature of 22 degrees C, 55% of relative humidity).

[0180] Evaluation of offset-proof [offset generating (temperature B)] nature was performed according to measurement of the above-mentioned minimum fixing temperature. That is, after creating a non-established image with the above-mentioned copying machine, the toner image was imprinted and the above-mentioned heat roller anchorage device performed fixing processing. Subsequently, the transfer paper of a blank paper was sent to the heat roller anchorage device concerned under the same conditions, and actuation which carries out visual observation of whether toner dirt arises on a transfer paper was performed. This actuation was repeated two or more times, carrying out the sequential rise of the laying temperature of the heat roller of said heat roller anchorage device. It considered as offset generating temperature with the minimum laying temperature which the dirt by the toner produced. Moreover, the environmental condition was made into ordinary temperature ordinary pressure (temperature of 22 degrees C, 55% of relative humidity).

[0181]

[Example 2] Having impalpable-powder-ized the oligomer obtained in the synthetic example 3 with the desk grinder (50% particle size of 80 micrometers), having dissolved at 180 degrees C, and kneading the copper-phthalocyanine-blue 100 weight section to this, it added gradually and the spherical kneading object with a radius of about 2.5cm was obtained. This kneading solid was supplied to 130-degree C 3 roll **** machine, and the regurgitation rate was calculated from that pass time and discharge quantity. Furthermore, this kneading constituent and polystyrene (the product made from Japanese Polystyrene, trade name TOPO REXX which are called GPPS), or ABS (tic [Sumitomo Chemical Co., Ltd. make and class / MH]) was supplied to 20mmphi extruder which is 230 degrees C and is rotating [ABS / degrees C / 190 / and] at the rate of 50rpm about GPPS at a rate from which the pigment concentration in a kneading moldings becomes 1wt%, and the masterbatch was obtained after kneading. Extrusion nature was evaluated by carrying out the visual judgment of the homogeneity of the surface state of the strand at this time, and the diameter of a strand.

[0182] Moreover, about the transparency of a pigment agent and a masterbatch film, using the masterbatch which uses GPPS as a base material, press working of sheet metal was carried out under conditions with a press temperature of 190 degrees C, and the 0.1mm masterbatch film was obtained. The pigment agent in this masterbatch film was measured with the image-processing machine (the Toyo Ink make, Luzex450). Moreover, the turbidity of the obtained film was measured as film haze. A thing with this smaller value has better transparency.

[0183] The evaluation result was as follows.

Film engine-performance pigment dispersibility: The particle number of 50 micrometers or less is 1.00×10^3 . An individual / two or less cm Hayes : Three 25% workability roll regurgitation rate: 0.085g / min. extrusion nature : All at the time of using GPPS or ABS are fitness [0184].

[Example 3] 90 degrees C of oligomer 1 weight sections obtained in the polyvinyl chloride (product [made from Ocean Vinyl chloride], trade name TH-1000, degree of polymerization = 1000) 100 weight section, the dioctyl tin JIMERUKAPUTAI DO (trade name OT-4, product made from Tokyo Fine chemical) 2.5 weight section, and the synthetic example 5 were mixed with the Henschel mixer for 3 minutes. The obtained mixture was kneaded with 2 rolls and slippage was evaluated. Measuring time amount until supply a sample between rolls, an injection sample fuses, it becomes sheet-like and it coils around a roll estimated the gelation time. The sample was supplied to the roll, the roll was suspended after mixing for 2 minutes, and observing the ease of exfoliating of the sheet 5, 10, 15, 20, and 30 minutes after after a roll halt estimated the adhesion prevention effectiveness to a roll. This result displayed as x the thing for which ** and exfoliation are improper for the good thing of detachability in Table 2. [thing / O and / which cannot exfoliate easily] In addition, roll actuation was performed on condition that the following.

Diameter of a roll : 8 inch skin temperature : 190-195-degree-C roll spacing : The number of 0.4mm roll rotations: 18rpm / 20rpm (a pre-roll / post-roll)

The amount of samples: A result is shown in Table 2 once [150 / g].

[0185]

[Table 2]

滑剤	ゲル化時間 (秒)	ロールからの剥離性				
		5分	10分	15分	20分	30分
合成例5	18	○	○	○	○~△	○~△

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-2731

(P2001-2731A)

(43)公開日 平成13年1月9日(2001.1.9)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 8 F 10/02		C 0 8 F 10/02	
4/64		4/64	
C 0 9 B 67/20		C 0 9 B 67/20	L
// C 0 8 L 27/06		C 0 8 L 27/06	
G 0 3 G 9/08	3 6 5	G 0 3 G 9/08	3 6 5
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 28 頁)			

(21)出願番号 特願2000-121077(P2000-121077)
(22)出願日 平成12年4月17日(2000.4.17)
(31)優先権主張番号 特願平11-116315
(32)優先日 平成11年4月23日(1999.4.23)
(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000005887
三井化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(72)発明者 豊田 英雄
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井化学株式会社内
(72)発明者 斎藤 純治
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井化学株式会社内
(74)代理人 100081994
弁理士 鈴木 俊一郎 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低分子量エチレン系重合体

(57)【要約】

【課題】 分子量分布が狭く、重合体鎖の片側末端に官能基を含有した低分子量エチレン系重合体を提供する。

【解決手段】 本発明に係る低分子量エチレン系重合体は、重合体鎖の片側末端にビニル型またはビニリデン型の不飽和結合等の官能基を含み、エチレン単独、もしくはエチレンと α -オレフィンとからなる低分子量重合体であって、所定の特性を有するものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】重合体鎖の片側末端に、ビニル型またはビニリデン型の不飽和結合を含み、

エチレン単独、もしくはエチレンと炭素数3～10の α -オレフィンとからなる低分子量重合体であって、

(1) エチレン単位が81～100モル%、 α -オレフィン単位が0～19モル%の範囲にあり、

(2) 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01～1.7dl/gであり、

(3) GPCで測定した分子量分布 (M_w/M_n) が、3以下であり、

(4) 赤外吸収法で測定した1000炭素当たりのビニル基数Mおよびビニリデン基数Nが、以下の関係式

(I)を満たすことを特徴とする低分子量エチレン系重合体。

$$M+N \geq 14000/M_w \quad (I)$$

【請求項2】請求項1に記載の低分子量エチレン系重合体の重合体鎖の片側の末端に、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、ハロゲン含有基またはスズ含有基が結合された低分子量エチレン系重合体。

【請求項3】(A) 下記一般式(II)で表される遷移金属化合物と、

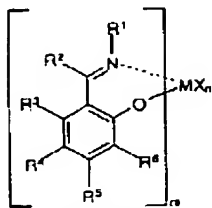
(B) (B-1) 有機金属化合物、

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3) 遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物

から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒により、エチレン単独、もしくはエチレンと炭素数3～10の α -オレフィンを重合することによって得られる請求項1に記載の低分子量エチレン系重合体。

【化1】



(式中、Mは周期表第3～11族の遷移金属原子を示し、mは、1～6の整数を示し、 $R^1 \sim R^6$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、また、mが2以上の場合には $R^1 \sim R^6$ で示される基のうち2個の基が連結されていてもよく、nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原

子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

【請求項4】請求項1または2に記載の低分子量エチレン系重合体を含むトナー用離型剤。

【請求項5】請求項1または2に記載の低分子量エチレン系重合体を含む顔料分散剤。

【請求項6】請求項1または2に記載の低分子量エチレン系重合体を含む塩化ビニル樹脂用滑剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、新規な低分子量エチレン系重合体、さらに詳しくは重合体鎖の片側の末端が所定の官能基で置換された重合体およびその用途に関する。さらに詳しくは、重合体鎖の片側末端にビニル型またはビニリデン型の不飽和結合を有する特定の分子量および組成からなるエチレン系重合体、およびそのトナー用離型剤、顔料分散剤および塩化ビニル樹脂成形用滑剤への用途に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】(低分子量エチレン系重合体)低分子量エチレン系重合体は、ポリエチレン(PE)オリゴマーの部類に属する。ポリエチレンオリゴマーは、ポリエチレン系ワックスとも称され、動植物系、鉱物系、石油精製系、合成系に大別される。重合体鎖の片側末端に官能基を含有するポリエチレン系ワックスとしては、鉱物系のモンタン酸ワックスが挙げられる。しかしながら、モンタン酸ワックスは、天然の褐炭から抽出・精製されるため、製造コストが高い。また、モンタン酸ワックスにおいては、分子量が約800程度(2量体)に限定され、重合体鎖の末端はカルボン酸またはそのエステルであるものが主であり、他の官能基を有するものについては種類が少なかった。

【0003】ポリエチレン系ワックスの安価な製造コストを可能とする合成系としては、メタロセン触媒を使用した系が挙げられる。しかしながらこのような系では、重合体鎖の片側の末端にビニル基を導入できるのであるが、重合体の分子量を下げるために、水素などの連鎖移動剤の使用を必要とする。この連鎖移動剤によって生成する重合体の末端は、飽和されているため、他の官能基の導入を可能にする重合体鎖の片側末端ビニル基数が極端に少なくなるという問題があった。

【0004】ポリエチレン系ワックスの安価な製造コストを可能とする合成系としては、この他に、合成したポリエチレンを熱分解して低分子量化する系も挙げられる。しかしながら、この場合において、末端ビニル基の

生じる割合は、メタロセン触媒系を用いる系よりは多いが、それでもなお不十分であった。

【0005】汎用的な合成方法である高圧ラジカル法またはチーグラー触媒法のいずれにおいても、得られる重合体鎖の末端にビニル基がほとんど存在しない上に、末端ビニル基を意図的に重合体鎖へ導入することが困難であった。

【0006】（トナー用離型剤）電子写真用現像材、いわゆる静電トナーは、静電的電子写真において、帯電露光により形成された潜像を現像し、可視画像を形成するために用いられる。静電トナーは、樹脂中にカーボンブラック、顔料等の着色剤を分散させてなる帯電微粉末を含有するものである。静電トナーとしては、帯電微粉末と鉄粉、ガラス粒子等のキャリアとを共に用いる乾式二成分系トナー、および帯電微粉末をイソパラフィン等の有機溶媒で分散させた湿式トナー、磁性微粉末が分散された乾式一成分系トナー、に大別される。

【0007】ところで、静電トナーを用いて感光体上に現像させて得られた画像は、紙に転写された後で、または感光層が形成された紙において直接現像して得られた画像はそのまま、熱または溶媒蒸気などによって定着される。中でも、加熱ローラーを用いることによる定着は、接触型の定着法であるため、熱効率が高く、比較的低温の熱源によっても確実に画像を定着することができる上、高速複写にも適しているなどの長所を有している。

【0008】近年において、モノクロ系写真に加えて、カラー電子写真の利用範囲が拡がり、低エネルギー下で画像を定着させる必要性がますます増大している。写真用の複写機、家庭用機器や小型機器への進出が進むにつれて、定着に用いられる加熱ローラー部での消費電力の低減が要求されるほか、コンピュータ等の高速機器の出力端末に要求される高速定着性への要求も高まっている。ところが、加熱ローラー等の加熱体を接触させて画像を定着させる場合、従来の静電トナーを使用すると、加熱体にその一部が付着して後続する画像部分に転写される現象、いわゆるオフセット現象が生ずることがある。特に、加熱ローラーの温度が低い場合、静電トナーがこの加熱によって十分に軟化しきれないため、トナーの印字用紙やフィルムへの定着性の低下もオフセット現象と同時に引き起こしやすい。特に、ワックス添加等が必要でオフセット発生の防止が困難な既存のカラー複写機およびカラープリンターなどでは、例えば、ローラー表面にシリコンオイルを含浸させたり、シリコンオイルをローラー表面に供給するなどして、オフセット現象の解消を図っている。しかしながらこの場合、ローラー自体が汚れる、得られた画像がざらつく、機器が小型化できない、シリコンオイルの定期的な補充が必要などの課題が発生している。

【0009】静電トナーの主材である結着剤としては、

各種の熱可塑性樹脂が用いられている。これらの熱可塑性樹脂の中でも特に、低分子量のスチレン・（メタ）アクリル酸エステル共重合体、BIS-フェノールA誘導体またはフタル酸などを用いた芳香族系ポリエステル樹脂が、帯電性が良いこと、適当な軟化点（100℃前後）を有するため定着性が良いこと、吸湿性が小さいこと、着色剤であるカーボンブラックや顔料との混合性が良いこと、粉碎し易いこと、および当該樹脂が感光体に付着したときに該感光体の洗浄が容易で汚染が少なくてすむなどの特長を有する。しかしながら、前記従来の静電トナーにおいても、カラー化およびその際の画像性維持の観点から、よりシャープメルトであって、かつ流動性の高い樹脂設計をすることが要求されているため、広い定着温度範囲でオフセット発生を防ぐことが困難となっている。

【0010】このような問題を解決するため、従来の静電トナーでは、ポリオレフィンワックスを離型剤として加えることが提案され（特公昭52-3304号公報、同52-3305号公報、同57-52574号公報、同58-58664号公報、特開昭58-59455号公報）、モノクロ用静電トナーでは、実用化している。しかしながら、高温離型性を向上させ、かつ、低温定着性を向上させることは困難であった。

【0011】（顔料分散剤）ポリスチレン、ABS、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミドなどの合成樹脂を着色する方法としては、ドライカラー法またはカラーコンパウンド法が主として採用されており、迅速に分散混合が可能であるマスターバッチ法はあまり採用されていなかった。いずれの方法においても、顔料を合成樹脂に均一に分散させるために顔料分散剤が使用されている。従来においてこれらの合成樹脂用の顔料分散剤としては、ステアリン酸等の高級脂肪酸の各種金属塩、低分子量ポリスチレン、スチレン-アクリル酸エステル共重合オリゴマーなどが用いられている。しかしながら、これらを顔料分散剤として使用した場合には、得られるポリマーから顔料などがブリードアウトして、顔料の分散性が低下したり、ポリマーの透明性が低下するなどの欠点があった。また、顔料分散剤として低分子量ポリオレフィンを使用した場合、ドライカラー法において、ドライカラーを調製する際あるいはこのドライカラーをたとえばスチレン系ポリマーに混練調製する際に混練作業性が低下するという問題があり、さらに得られたポリマーの顔料分散性も劣るという欠点もあった。また、前記顔料分散剤を使用した場合には、多量の顔料を均一に上記の合成樹脂に分散させることができないので、マスターバッチ（MB）法を採用することが困難であった。

【0012】一方で、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂およびポリ塩化ビニル樹脂の着色法においては、低分子量ポリエチレンや脂肪酸金属石鹸等の分散剤を用いて顔料をポリエチレンその他の樹脂

中に高濃度に分散させることが可能なマスターバッチ法が多く使用されている。しかしながら、従来のマスターバッチ法では、顔料濃度をあまり高くすることはできなかった。近年において、ポリオレフィン系またはその他の合成樹脂の着色は高希釈倍率、高速着色が要求される傾向にあり、従来のマスターバッチ法では十分な対応が困難になってきている。特に、薄肉大型の射出成形品においては、マスターバッチの着色樹脂中への染料の分散速度が不十分であるため、成形品の色むら等の外観不良の問題が避けられなかった。

【0013】（塩化ビニル樹脂用滑剤）ポリ塩化ビニル樹脂は、熱安定性が極めて悪く、樹脂自体の熱分解温度が成形加工温度以下であるため、樹脂の成形加工は熱分解を伴いながら行われる。従ってポリ塩化ビニル樹脂には、樹脂の劣化を抑制するための多量の耐熱安定剤、滑剤が必要とされる。従来よりポリ塩化ビニル樹脂の耐熱安定剤として、鉛、カドミウム、バリウムなどを含む有機化合物、無機化合物が優れていることはよく知られているが、食品衛生上あるいは労働環境上の規制により、上記重金属化合物の使用が制限され、中には禁止されるに至っている金属化合物もある。従って、毒性が少ないと考えられているオクチル錫、カルシウム化合物、亜鉛化合物等が耐熱安定剤として使用されはじめている。しかしながら、これらの安定剤は、従来の鉛系安定剤等と比べ、安定効果および滑性効果が劣るため、滑剤によりこれらの効果を補う必要がある。滑剤には、樹脂と相溶性があり、樹脂の可塑化を早め、熔融粘度を低減する内部滑剤と、押出機内で混合時あるいは熔融時に樹脂および金属間の粘着を防止し、摩擦抵抗を低減して加工性を高める働き（熔融滑性）や可塑化（以下ゲル化という）を遅らせる働き（粉体滑性）をもつ外部滑剤とに大別される。内部滑剤としては、例えばブチルステアレート、グリセリンモノステアレート等が挙げられる。外部滑剤としては、例えばステアリン酸、ステアリン酸カルシウム等が挙げられる。その他の外部滑剤のうち、ゲル化を遅らせる働き、すなわち初期滑性を有するものとしては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス等が知られているが、金属面に対する粘着性防止効果では満足な性能を示さない。さらに、外部滑剤としては米ぬかワックス、酸化ポリエチレンワックスおよびそのエステルワックス化合物およびその金属塩化物、ステアリン酸、モノグリセリドなどが知られている。しかしながらこれらは粘着性に対し防止効果があるもののゲル化を遅らせる働きは少ない。

【0014】

【発明の目的】本発明は、分子量分布が狭く、重合体鎖の片側末端に官能基を含有した低分子量エチレン系重合体を製造し、高温離型性および低温定着性に優れたトナー離型剤、顔料分散性が向上した顔料分散剤、および初期滑性の優れた塩化ビニル樹脂用外滑剤を提供すること

を目的とする。

【0015】

【発明の概要】本発明に係る低分子量エチレン系重合体は、重合体鎖の片側末端にビニル型またはビニリデン型の不飽和結合を含み、エチレン単独、もしくはエチレンと炭素数3～10の α -オレフィンとからなる低分子量重合体であって（1）エチレン単位が81～100モル%、 α -オレフィン単位が0～19モル%の範囲にあり、（2）135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ 0.01～1.7であり、（3）GPCで測定した分子量分布 (M_w/M_n) が、3以下であり、（4）赤外吸収法で測定した1000炭素当たりのビニル基数Mおよびビニリデン基数Nが、以下の関係式（I）を満たすことを特徴とする。

【0016】

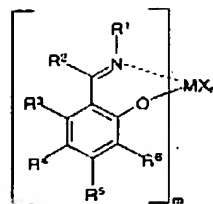
$$M+N \geq 14000/M_w \quad (I)$$

本発明に係る低分子量重合体は、上記低分子量エチレン系重合体の重合体鎖の片側の末端（すなわちビニル型またはビニリデン型の不飽和結合を含む末端）に、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、ハロゲン含有基またはスズ含有基が結合（変性）で置換されたものである。

【0017】本発明に係る低分子量重合体は、（A）下記一般式（II）で表される遷移金属化合物と、（B）（B-1）有機金属化合物、（B-2）有機アルミニウムオキシ化合物、および（B-3）遷移金属化合物（A）と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒により、エチレン単独、もしくはエチレンと炭素数3～10の α -オレフィンを重合することによって製造される。

【0018】

【化2】



【0019】本発明に係るトナー用離型剤は、上記のような末端が変性されていてもよい低分子量エチレン系重合体からなるものである。この離型剤は、結着樹脂

（a）および着色剤（b）、ならびに必要なに応じて帯電制御剤などとともに静電荷像現像用のトナーの成分として用いられ、高温離型性および低温定着性の向上に寄与する。

【0020】本発明に係る顔料分散剤は、上記のような末端が変性されていてもよい低分子量エチレン系重合体

からなるものである。この分散剤は、顔料と混合され、次に被着色樹脂と混合後、押出機により混練および造粒されて、ドライカラー、カラーコンパウンドまたはマスターバッチとして使用され、顔料の凝集を防止し、より顔料の分散性を向上させるものである。

【0021】本発明に係る塩化ビニル樹脂用滑剤は、上記のような末端が変性されていてもよい低分子量エチレン系重合体からなるものである。この滑剤は、さらにポリ塩化ビニル樹脂および耐熱安定剤と配合され、押出成形等の加工時の混練トルクを下げ、さらに長時間安定した加工を可能にする。

【0022】

【発明の具体的な説明】本発明に係る低分子量エチレン系重合体は、重合体鎖の片側末端にビニル型またはビニリデン型の不飽和結合を含み、エチレン単独、もしくはエチレンと炭素数3～10の α -オレフィンとからなる低分子量（共）重合体である。本発明に用いられる炭素数3～10の α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン等が挙げられ、これらの中の1種又は2種以上が用いられる。この中でも特にプロピレンが好ましい。

【0023】本発明の低分子量エチレン系重合体は、エチレン単位を81～100モル%、好ましくは90～100モル%、特に好ましくは94～100モル%含有し、炭素数3～10の α -オレフィンを、0～19モル%、好ましくは0～10モル%、より好ましくは0～6モル%含有する。

【0024】本発明の低分子量エチレン系重合体の135℃、デカリン中で測定した極限粘度（ $[\eta]$ ）は、0.01～1.7dl/gであり、好ましくは0.01～0.6dl/g、より好ましくは0.01～0.4dl/gである。

【0025】本発明の低分子量エチレン系重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比（ M_w/M_n ）が1.1～3.0であり、好ましくは1.2～2.5の範囲にある。

【0026】本発明の低分子量エチレン系重合体の赤外吸収法で測定した1000炭素当たりのビニル基数M及びビニリデン基数Nが、以下の関係式（1）を満たす。
$$M+N \geq 14000/M_w \quad (1)$$

＜赤外吸収法（赤外線吸収スペクトル法）＞市販の赤外分光光度計（日本分光社製：DS-702G）を使用し、標準試料を用いて、熱圧延法による厚さ0.15cmから0.25cm程度の固体薄膜を作成し、1000 cm^{-1} より850 cm^{-1} の間の赤外線吸収スペクトルを測定する。

【0027】＜ビニル基数の測定方法＞モデル物質として1-アイコセン（炭素数20）を使用し、この物質の面外変角振動が910 cm^{-1} にあることを確認する。この吸収帯を利用して、1-アイコセンと不飽和結合を含まないポリエチレンを用いて、あらかじめビニル基数が既知のサンプルの吸光度を測定とサンプルの膜厚を測定し、単位厚さ当たりの吸光度を求める。ビニル基数とこの単位膜厚当たりの吸光度の関係を図示すると、ほぼ直線の検量線が得られる。したがって、この検量線を用いて各種サンプルの単位膜厚当たりの吸光度を測定して、この検量線を用いることで、対応するビニル基数が求められる。

【0028】＜ビニリデン基数の測定方法＞上記ビニル基数に関する検量線と同様の検量線を作成する。この際のモデル物質は、2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエンを用いる。吸収帯は、観測される890 cm^{-1} を使用する。

【0029】本発明に係る低分子量エチレン系重合体は、重合体鎖の片側末端を酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、ハロゲン含有基またはスズ含有基で変性することが好ましい。これらの変性物は、低分子量重合体の重合体鎖の末端ビニルまたは末端ビニリデン基からDie Makromolecular Chemie Makromolecular Symposia 48/49, 317-332, 1991に示されたような方法で、変性することができる。

【0030】例えば、末端を無水マレイン酸で変性した酸素含有基をもつオリゴマー、およびアミド基およびアミン基を含有したオリゴマーなどは、チクソトロピー付与などのための塗料添加剤および顔料分散剤に適する。また、ケイ素含有基やスズ含有基などをもつオリゴマーは、ポリ塩化ビニル滑剤への用途およびエンジニアリングプラスチックなどの滑剤、紙処理剤などに適する。

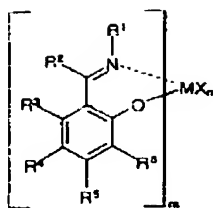
【0031】本発明に係る低分子量エチレン系重合体は、（A）後述する一般式（II）で表される遷移金属化合物と、（B）（B-1）有機金属化合物、（B-2）有機アルミニウムオキシ化合物、および（B-3）遷移金属化合物（A）と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒により、エチレン単独、もしくはエチレンと炭素数3～10の α -オレフィンとを重合することによって製造することが好ましい。

【0032】本発明の重合体を製造する際に用いるオレフィン重合用触媒を形成する各触媒成分について説明する。

（A）遷移金属化合物

【0033】

【化3】



… (II)

【0034】(なお、N……Mは、一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していなくてもよい。)

一般式 (II) 中、Mは周期表第3～11族の遷移金属原子(3族にはランタノイドも含まれる)を示し、好ましくは3～9族(3族にはランタノイドも含まれる)の金属原子であり、より好ましくは3～5族および9族の金属原子であり、特に好ましくは4族または5族の金属原子である。具体的には、スカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、コバルト、ロジウム、イットリウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウムなどであり、好ましくはスカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、コバルト、ロジウムなどであり、より好ましくは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、コバルト、ロジウム、バナジウム、ニオブ、タンタルなどであり、特に好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。

【0035】mは、1～6、好ましくは1～4の整数を示す。R¹～R⁶は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0036】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル、アリル、イソプロペニルなどの炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル、プロパルギルなど炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルキニル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基；シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニルなどの炭素数5～30の環状不飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニル、ターフェニル、フェナントリル、アントラセニルなどの炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基；トリル、is

o-プロピルフェニル、t-ブチルフェニル、ジメチルフェニル、ジ-tert-ブチルフェニルなどのアルキル置換アリール基などが挙げられる。

【0037】上記炭化水素基は、水素原子がハロゲンで置換されていてもよく、たとえば、トリフルオロメチル、ペンタフルオロフェニル、クロロフェニルなどの炭素原子数1～30、好ましくは1～20のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

【0038】また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、たとえば、ベンジル、クミルなどのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。さらにまた、上記炭化水素基は、ヘテロ環式化合物残基；アルコキシ基、アリールオキシ基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボキシ基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、カルボン酸無水物基などの酸素含有基；アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアン酸エステル基、アミジノ基、ジアゾ基、アミノ基がアンモニウム塩となったものなどの窒素含有基；ボランジール基、ボラントリール基、ジボラニル基などのホウ素含有基；メルカプト基、チオエステル基、ジチオエステル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオアシル基、チオエーテル基、チオシアン酸エステル基、イソチアン酸エステル基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、チオカルボキシ基、ジチオカルボキシ基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基などのイオウ含有基；ホスフィド基、ホスホリル基、チオホスホリル基、ホスファート基などのリン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を有していてもよい。

【0039】これらのうち、特に、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、ビフェニル、ターフェニル、フェナントリル、アントラセニルなどの炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基；これらのアリール基にハロゲン原子、炭素原子数1～30、好ましくは1～20のアルキル基またはアルコキシ基、炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基またはアリールオキシ基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基などが好ましい。

【0040】酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基としては、上記例示したものと同様のものが挙げられる。ヘテロ環式化合物残基としては、ピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物、フラン、ピランなどの含酸素化合物、チオフェンなどの含硫黄化合物などの残基、およびこれらのヘテロ環式化合物残基に炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルキル基、アルコ

キシ基などの置換基がさらに置換した基などが挙げられる。

【0041】ケイ素含有基としては、シリル基、シロキシ基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基など、具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-*t*-ブチルシリル、ジメチル(ペンタフルオロフェニル)シリルなどが挙げられる。これらの中では、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどが好ましい。特にトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリルが好ましい。炭化水素置換シロキシ基として具体的には、トリメチルシロキシなどが挙げられる。

【0042】ゲルマニウム含有基およびスズ含有基としては、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムおよびスズに置換したものが挙げられる。次に上記で説明した $R^1 \sim R^6$ の例について、より具体的に説明する。

【0043】酸素含有基のうち、アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシなどが挙げられ、アリールオキシ基としては、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが挙げられ、アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、*p*-クロロベンゾイル基、*p*-メトキシベンゾイル基などが挙げられ、エステル基としては、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、*p*-クロロフェノキシカルボニルなどが挙げられる。

【0044】窒素含有基のうち、アミド基としては、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*-メチルベンズアミドなどが挙げられ、アミノ基としては、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジフェニルアミノなどが挙げられ、イミド基としては、アセトイミド、ベンズイミドなどが挙げられ、イミノ基としては、メチルイミノ、エチルイミノ、プロピルイミノ、ブチルイミノ、フェニルイミノなどが挙げられる。

【0045】イオウ含有基のうち、アルキルチオ基としては、メチルチオ、エチルチオ等が挙げられ、アリールチオ基としては、フェニルチオ、メチルフェニルチオ、ナリルチオ等が挙げられ、チオエステル基としては、アセチルチオ、ベンゾイルチオ、メチルチオカルボニル、フェニルチオカルボニル等が挙げられ、スルホンエステル基としては、スルホン酸メチル、スルホン酸エチル、スルホン酸フェニル等が挙げられ、スルホンアミド基としては、フェニルスルホンアミド、*N*-メチルスルホンアミド、*N*-メチル-*p*-トルエンスルホンアミドな

どが挙げられる。

【0046】なお、 R^6 は水素以外の置換基であることが好ましい。すなわち、 R^6 はハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基であることが好ましい。特に R^6 は、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、アミノ基、イミド基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基またはヒドロキシ基であることが好ましく、さらにハロゲン原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基であることが好ましい。

【0047】 R^6 として好ましい炭化水素基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ネオペンチル、*tert*-アミル、*n*-ヘキシルなどの炭素原子数が1~30、好ましくは1~20の直鎖状または分岐状のアルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が3~30、好ましくは3~20の環状飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニル、トリフェニルなどの炭素原子数が6~30、好ましくは6~20のアリール基；および、これらの基に炭素原子数が1~30、好ましくは1~20のアルキル基またはアルコキシ基、炭素原子数が1~30、好ましくは1~20のハロゲン化アルキル基、炭素原子数が6~30、好ましくは6~20のアリール基またはアリールオキシ基、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基などの置換基がさらに置換した基などが好ましく挙げられる。

【0048】 R^6 として好ましい炭化水素置換シリル基としては、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-*t*-ブチルシリル、ジメチル(ペンタフルオロフェニル)シリルなどが挙げられる。特に好ましくは、トリメチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、イソフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-*t*-ブチルシリル、ジメチル(ペンタフルオロフェニル)シリルなどが挙げられる。

【0049】本発明では、 R^6 としては特に、イソプロピル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ネオペンチル、*tert*-アミルなどの炭素原子数が3~30、好ましくは3~20の分岐状アルキル基、およびこれらの基の水素原子を炭素原子数が6~30、好ましくは6~20のアリール基で置換した基(クミル基など)、アダ

マンチル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基から選ばれる基であることが好ましく、あるいはフェニル、ナフチル、フルオレニル、アントラニル、フェナントリルなどの炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基、または炭化水素置換シリル基であることも好ましい。

【0050】 $R^1 \sim R^6$ は、これらのうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

【0051】また、 m が2以上の場合には、1つの配位子に属する $R^1 \sim R^6$ と他の配位子に属する $R^1 \sim R^6$ とが連結されていてもよい。さらに、 m が2以上の場合には R^1 同士、 R^2 同士、 R^3 同士、 R^4 同士、 R^5 同士、 R^6 同士は、互いに同一でも異なってもよい。

【0052】 n は、 M の価数を満たす数であり、具体的には0～5、好ましくは1～4、より好ましくは1～3の整数である。 X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示す。なお、 n が2以上の場合には、互いに同一であっても、異なってもよい。

【0053】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられる。具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30のシクロアルキル基；ビニル、プロベニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ピフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの炭化水素基には、ハロゲン化炭化水素、具体的には炭素原子数1～20の炭化水素基の少なくとも一つの水素がハロゲンに置換した基も含まれる。

【0054】これらのうち、炭素原子数が1～20のものが好ましい。ヘテロ環式化合物残基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられる。

【0055】酸素含有基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシな

どのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリールオキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0056】イオウ含有基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、メチルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、フェニルスルホネート、ベンジルスルホネート、 p -トルエンスルホネート、トリメチルベンゼンスルホネート、トリイソブチルベンゼンスルホネート、 p -クロルベンゼンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネートなどのスルホネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、 p -トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；アルキルチオ基；アリールチオ基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0057】窒素含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、アミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0058】ホウ素含有基として具体的には、 BR_4 (R は水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す) が挙げられる。リン含有基として具体的には、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィンなどのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト、エチルホスファイト、フェニルホスファイトなどのホスファイト基（ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0059】ケイ素含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0060】ゲルマニウム含有基として具体的には、前

記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基が挙げられる。

【0061】スズ含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、より具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基が挙げられる。

【0062】ハロゲン含有基として具体的には、 $P F_6$ 、 $B F_4$ などのフッ素含有基、 $C l O_4$ 、 $S b C l_6$ などの塩素含有基、 $I O_4$ などのヨウ素含有基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0063】アルミニウム含有基として具体的には、 $A l R_4$ (R は水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す) が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0064】なお、 n が2以上の場合は、 X で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。以下に、上記一般式(II)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

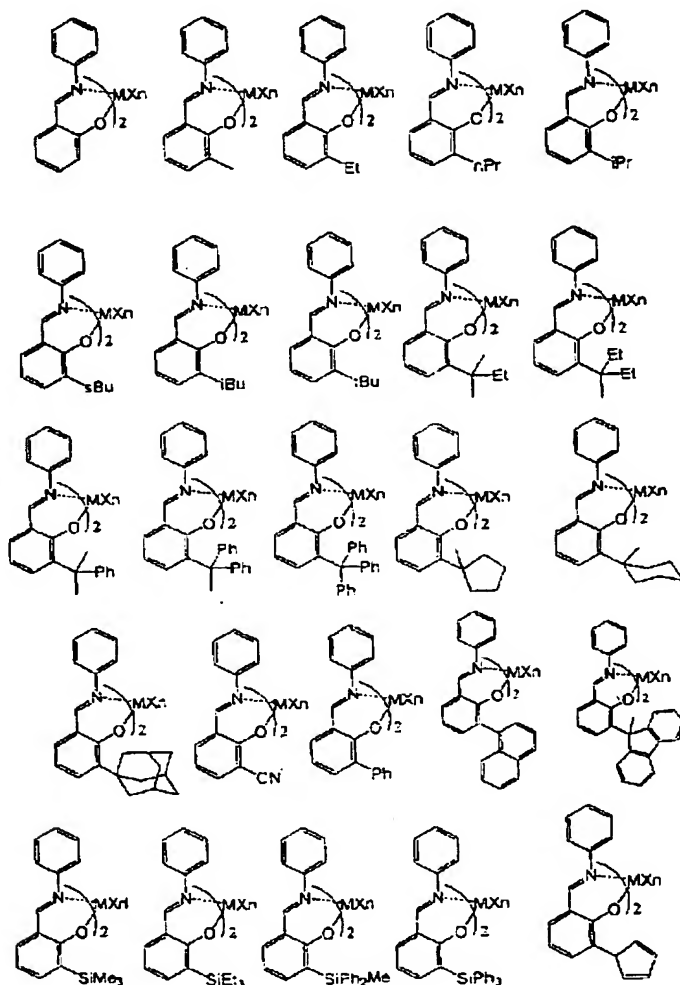
【0065】なお、下記具体例において M は遷移金属元素であり、個々には、 $S c$ (III)、 $T i$ (III)、 $T i$ (IV)、 $Z r$ (III)、 $Z r$ (IV)、 $H f$ (IV)、 V (IV)、 $N b$ (V)、 $T a$ (V)、 $C o$ (II)、 $C o$ (III)、 $R h$ (II)、 $R h$ (III)、 $R h$ (IV)を示すが、これらに限定されるものではない。これらのなかでは $T i$ (IV)、 $Z r$ (IV)、 $H f$ (IV)が好ましく、特に $Z r$ (IV)、 $H f$ (IV)が好ましい。

【0066】 X は、 $C l$ 、 $B r$ 等のハロゲン、もしくはメチル等のアルキル基を示すが、これらに限定されるものではない。また、 X が複数ある場合は、これらは同じであっても、異なってもよい。

【0067】 n は金属 M の価数により決定される。例えば、2種のモノアニオン種が金属に結合している場合、2価金属では $n=0$ 、3価金属では $n=1$ 、4価金属では $n=2$ 、5価金属では $n=3$ になる。たとえば金属が $T i$ (IV)の場合は $n=2$ であり、 $Z r$ (IV)の場合は $n=2$ であり、 $H f$ (IV)の場合は $n=2$ である。

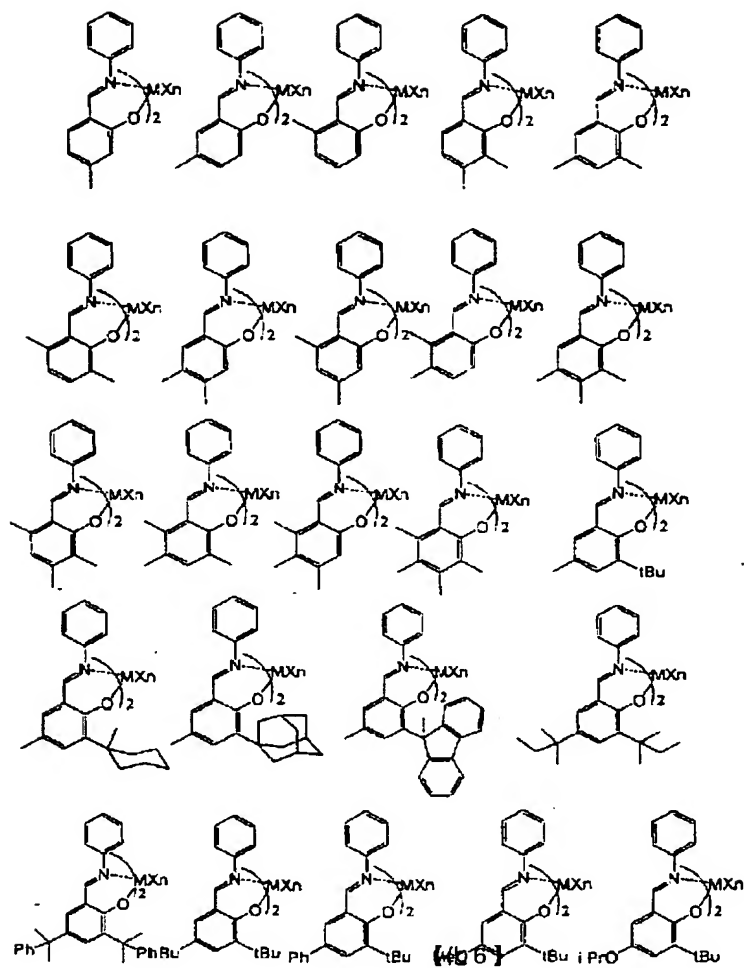
【0068】

【化4】

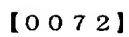


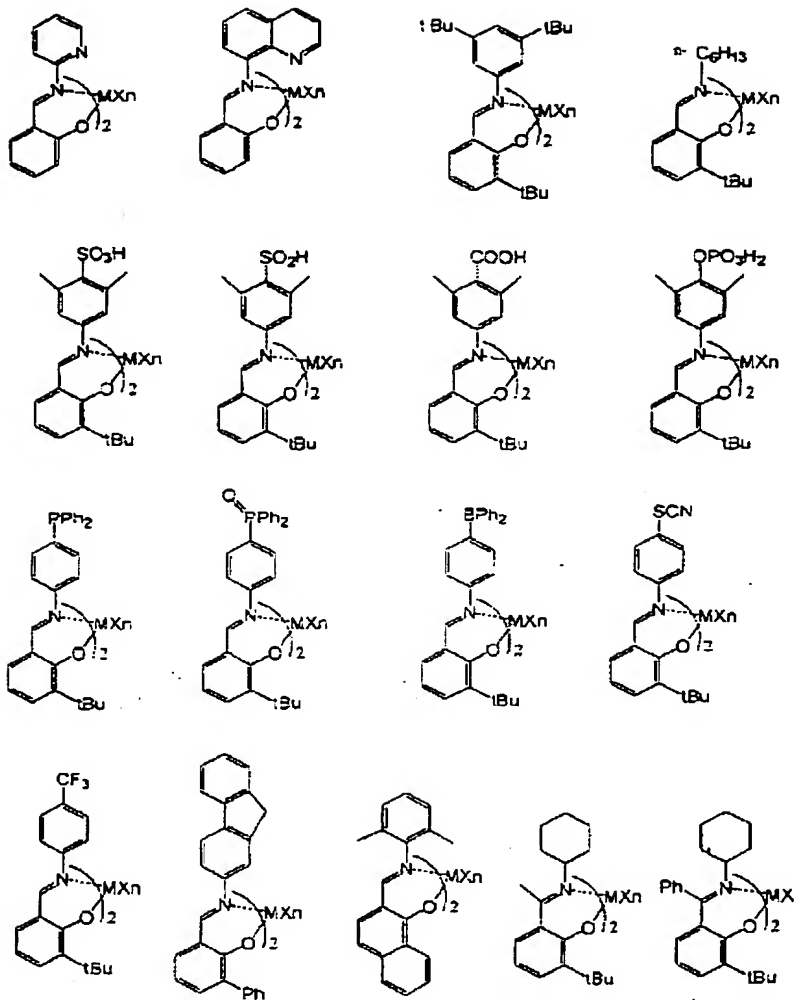
【0069】

【化5】



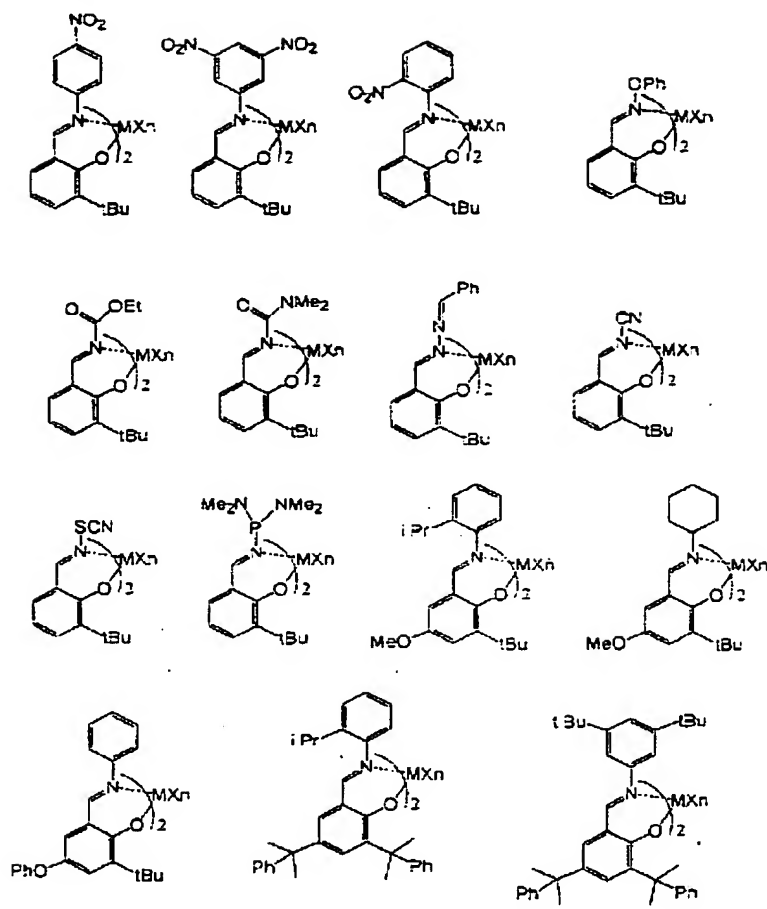
【0070】





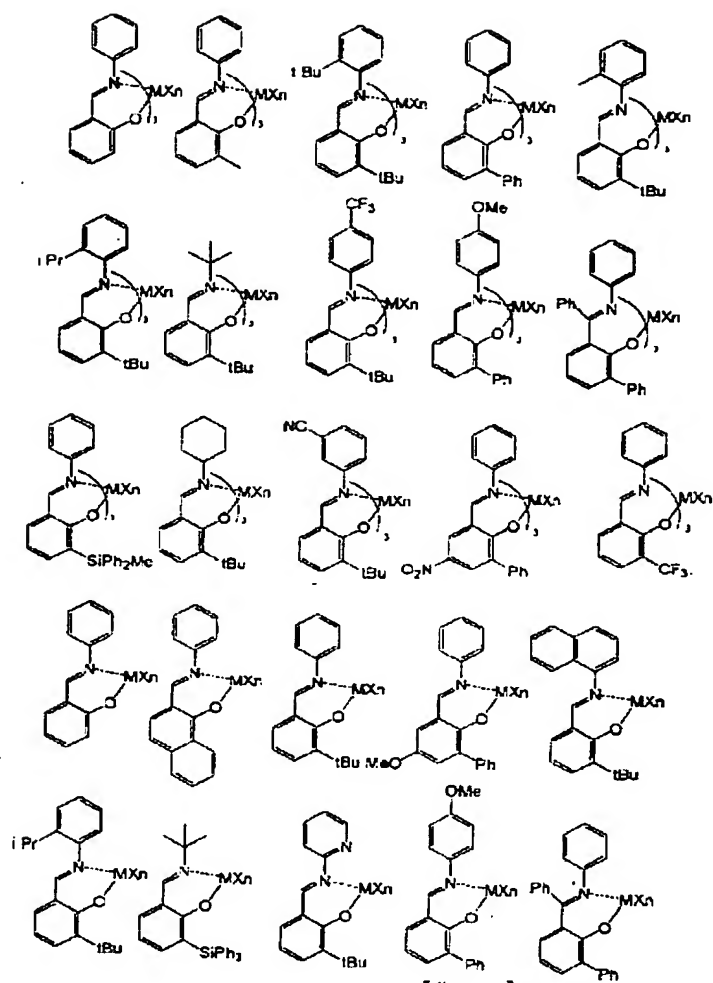
【0073】

【化9】



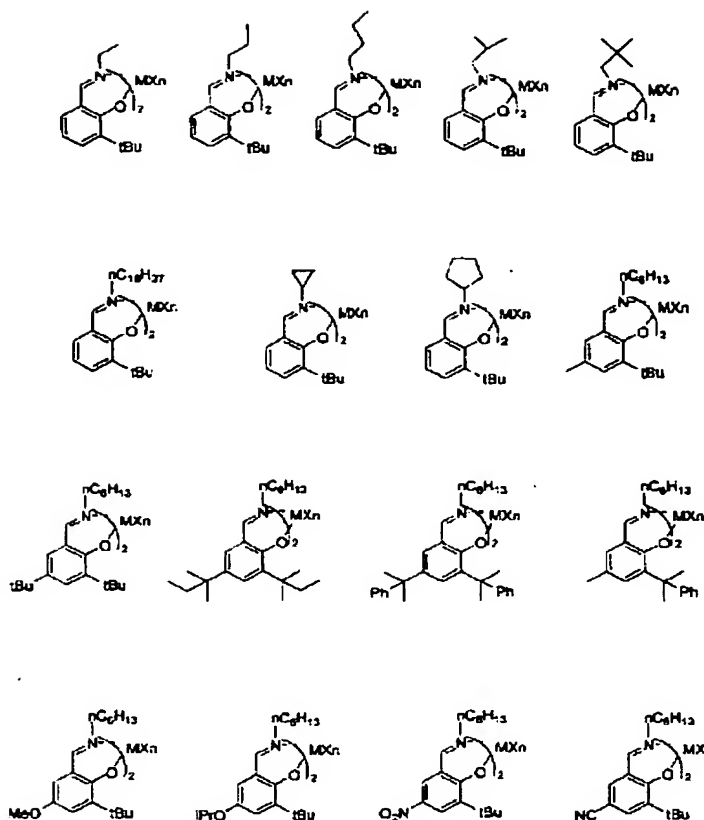
【0074】

【化10】



【0075】

【化11】

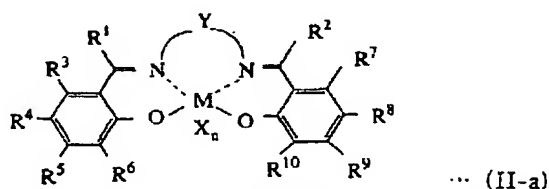


【0076】なお、上記例示中、Meはメチル基、Etはエチル基、iPrはi-プロピル基、tBuはtert-ブチル基、Phはフェニル基を示す。また、一般式(II)で表される

(B) 遷移金属化合物としては、下記一般式(II-a)で表される遷移金属化合物がある。

【0077】

【化12】



【0078】(式中、Mは周期表第3～11族の遷移金属原子を示し、R¹～R¹⁰は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含

有基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよく、Yは、酸素、硫黄、炭素、窒素、リン、ケイ素、セレン、スズおよび硼素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含む2価の結合基を示し、炭化水素基である場合には炭素数3個以上からなる基である。

【0079】一般式(II-a)において、R⁶またはR¹⁰の少なくとも一方、特に両方が、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基であることが好ましい。

【0080】一般式(II-a)において、M、R¹～R¹⁰およびXとしては、一般式(II)の化合物について挙げたM、R¹～R⁶およびXと同じ基を用いることができる。Xとしては、特に、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基またはスルホネート基が好ましい。nが2以上の場合、2個以上のXが互いに連結して形成する環は、芳香族環であっても、脂肪族環であってもよい。

【0081】Yは、上述のように、酸素、硫黄、炭素、窒素、リン、ケイ素、セレン、スズおよび硼素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含む2価の結合基を示し、炭化水素である場合には炭素原子3個以上か

らなる結合基である。

【0082】これらの結合基Yは、好ましくは主鎖が原子3個以上、より好ましくは4個以上20個以下、特に好ましくは4個以上10個以下で構成された構造を有する。なお、これらの結合基は置換基を有していてもよい。

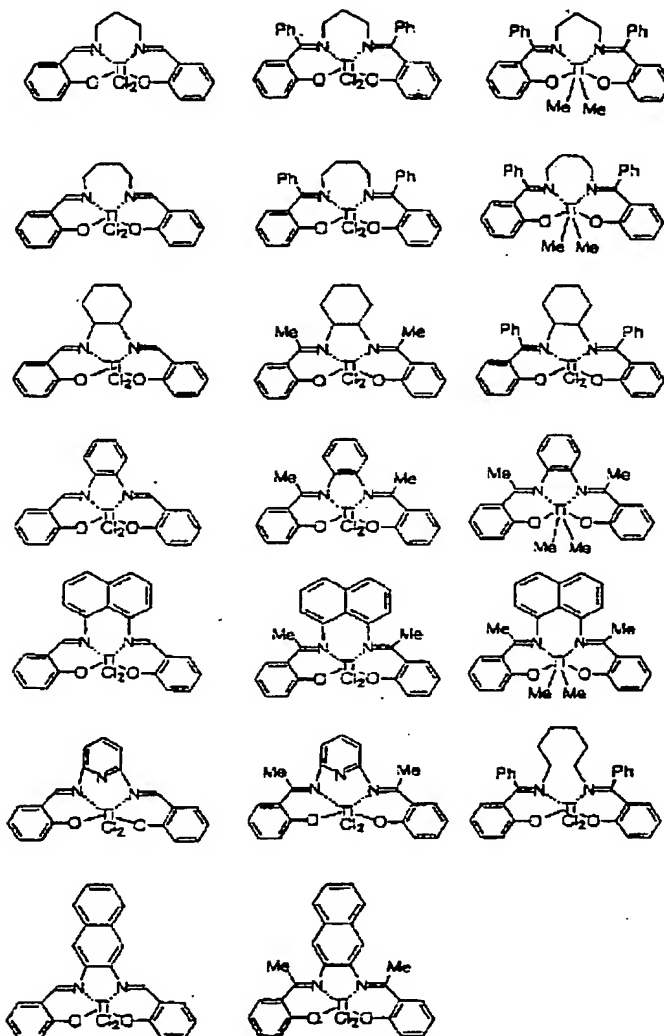
【0083】2価の結合基(Y)として具体的には、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ などのカルコゲン原子； $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-PH-$ 、 $-P(CH_3)-$ などの窒素またはリン原子含有基； $-SiH_2-$ 、 $-Si(CH_3)_2-$ などのケイ素原子含有基； $-SnH_2-$ 、 $-Sn(CH_3)_2-$ などのスズ原子含有基； $-BH-$ 、 $-B(CH_3)-$ 、 $-BF-$ などの硼素原子含有基などが挙げられる。炭化水素基としては $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_6-$ などの炭素原子数が3~20の

飽和炭化水素基；シクロヘキシリデン基、シクロヘキシル基などの環状飽和炭化水素基；これらの飽和炭化水素基の一部が1~10個の炭化水素基、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン、酸素、硫黄、窒素、リン、ケイ素、セレン、スズ、硼素などのヘテロ原子で置換された基；ベンゼン、ナフタレン、アントラセンなどの炭素原子数が6~20の環状炭化水素の残基；ピリジン、キノリン、チオフェン、フランなどのヘテロ原子を含む炭素原子数が3~20の環状化合物の残基などが挙げられる。

【0084】以下に、上記一般式(II-b)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

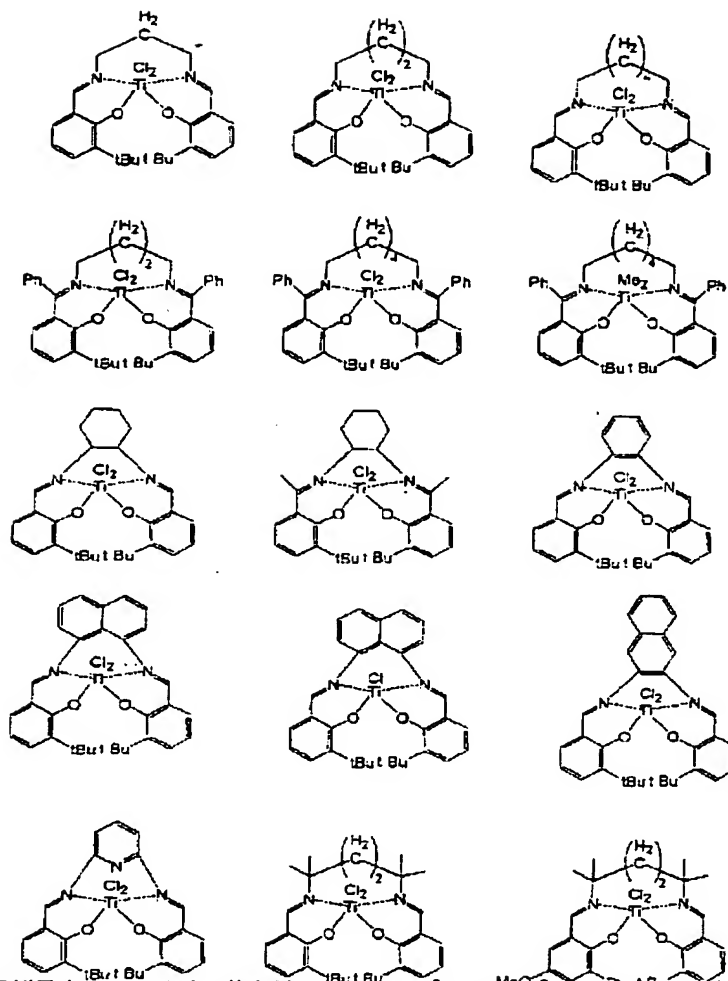
【0085】

【化13】



【0086】

【化14】



【0087】なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Phはフェニル基を示す。本発明では、上記のような化合物において、チタン金属をジルコニウム、ハフニウムなどのチタン以外の金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

【0088】(b-1) 有機金属化合物

本発明で用いられる(b-1) 有機金属化合物として、具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

【0089】(b-1a) 一般式 $R^a_m Al (OR^b)_n H_p X_q$ (式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

【0090】(b-1b) 一般式 $M^2 Al R^a_4$

(式中、 M^2 はLi、NaまたはKを示し、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示す。) で表される周期表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物。

【0091】(b-1c) 一般式 $R^a R^b M^3$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 M^3 はMg、ZnまたはCdである。) で表される周期表第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

【0092】前記(b-1a)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。

一般式 $R^a_m Al (OR^b)_{3-m}$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、mは好ましくは1、 $5 \leq m \leq 3$ の数である。) で表される有機アルミニウム化合物；

一般式 $R^a_m Al X_{3-m}$

(式中、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは好ましくは $0 < m < 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物；

一般式 $R^a_m Al H_{3-m}$

(式中、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、mは好ましくは $2 \leq m < 3$ であ

る。)で表される有機アルミニウム化合物;



(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+q=3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

【0093】(b-1a)に属する有機アルミニウム化合物としてより具体的にはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ*n*-アルキルアルミニウム; トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ *tert*-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム; トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム; トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム; ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド; $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_x \text{Al}_y (\text{C}_6\text{H}_{10})_z$ (式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)などで表されるトリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム; イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド; ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド; エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド; $R^{2.5} \text{Al}(\text{OR}^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム; ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのジアルキルアルミニウムアリールオキシド; ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロ

ミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド; エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド; エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム; ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド; エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム; エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げるができる。

【0094】また(b-1a)に類似する化合物も使用することができ、たとえば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げるができる。このような化合物として具体的には、

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlN}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ などを挙げるができる。

【0095】前記(b-1b)に属する化合物としては、 $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_4$ などを挙げるができる。またその他にも、(b-1)有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムプロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムプロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムプロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムプロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

【0096】また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

【0097】(b-1)有機金属化合物のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。上記のような(b-1)有機金属化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせで用いられる。

【0098】(b-2)有機アルミニウムオキシ化合物
本発明で用いられる(b-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0099】従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0100】なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0101】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(b-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0102】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0103】アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分；および上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化合物、臭素化合物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

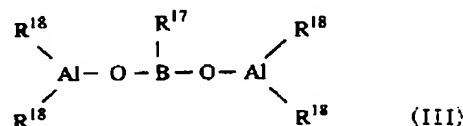
【0104】また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性で

あるものが好ましい。

【0105】本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式(III)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることができる。

【0106】

【化15】



【0107】式中、R¹⁷は炭素原子数が1~10の炭化水素基を示す。R¹⁸は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1~10の炭化水素基を示す。

【0108】前記一般式(III)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式(IV)で表されるアルキルボロン酸と



(式中、R¹⁷は前記と同じ基を示す。)

有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下の不活性溶媒中で、-80℃~室温の温度で1分~24時間反応させることにより製造できる。

【0109】前記一般式(IV)で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、n-プロピルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、n-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0110】このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(b-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0111】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0112】上記のような(b-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

(b-3) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

本発明で用いられる遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物 (b-3) (以下、「イオン化イオン性化合物」という。) としては、特開平 1-501950 号公報、特開平 1-502036 号公報、特開平 3-179005 号公報、特開平 3-179006 号公報、特開平 3-207703 号公報、特開平 3-207704 号公報、USP-5321106 号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げるができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げるができる。

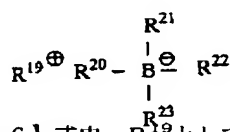
【0113】具体的には、ルイス酸としては、 BR_3

(R は、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。) で示される化合物が挙げられ、たとえばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス (4-フルオロフェニル) ボロン、トリス (3,5-ジフルオロフェニル) ボロン、トリス (4-フルオロメチルフェニル) ボロン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボロン、トリス (p-トリル) ボロン、トリス (o-トリル) ボロン、トリス (3,5-ジメチルフェニル) ボロンなどが挙げられる。

【0114】イオン性化合物としては、たとえば下記一般式 (V) で表される化合物が挙げられる。

【0115】

【化 16】



【0116】式中、 R^{19} としては、 H^+ 、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

【0117】 $R^{20} \sim R^{23}$ は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ (メチルフェニル) カルボニウムカチオン、トリ (ジメチルフェニル) カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

【0118】前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ (n-ブチル) アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン；N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ (イソプロピル) アンモニウムカチ

オン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

【0119】前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ (メチルフェニル) ホスホニウムカチオン、トリ (ジメチルフェニル) ホスホニウムカチオンなどのトリアルキルホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

【0120】 R^{19} としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

【0121】またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアルキルホスホニウム塩などを挙げることもできる。

【0122】トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ (p-トリル) ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ (o-トリル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ (o,p-ジメチルフェニル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (m,m-ジメチルフェニル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (p-トリフルオロメチルフェニル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (3,5-ジトリフルオロメチルフェニル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (o-トリル) ホウ素などが挙げられる。

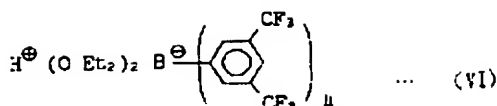
【0123】N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ (フェニル) ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ (フェニル) ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ (フェニル) ホウ素などが挙げられる。

【0124】ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ (1-プロピル) アンモニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素などが挙げられる。

【0125】さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、フェロセニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N,N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式 (VI) または (VII) で表されるホウ素化合物などを挙げることもできる。

【0126】

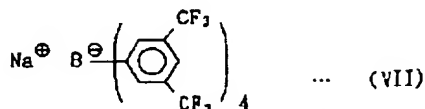
【化 17】



【0127】 (式中、Etはエチル基を示す。)

【0128】

【化18】



【0129】 ボラン化合物として具体的には、たとえばデカボラン (14) ; ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ノナボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] デカボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ウンデカボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ドデカボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] デカクロロデカボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩 ; トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ドデカハイドライドドデカボレート) コバルト酸塩 (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ドデカハイドライドドデカボレート) ニッケル酸塩 (III) などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0130】 カルボラン化合物として具体的には、たとえば4-カルバノナボラン (14) 、1,3-ジカルバノナボラン (13) 、6,9-ジカルバドデカボラン (14) 、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン (13) 、2,7-ジカルバウンデカボラン (13) 、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム6-カルバドデカボレート (14) 、トリ (n-ブチル) アンモニウム6-カルバドデカボレート (12) 、トリ (n-ブチル) アンモニウム7-カルバウンデカボレート (13) 、トリ (n-ブチル) アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート (12) 、トリ (n-ブチル) アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート (12) 、トリ (n-ブチル) アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-

ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジブromo-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩 ; トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) 銅酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) 金酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) クロム酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (トリブromoオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (II I)、トリス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) クロム酸塩 (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) マンガン酸塩 (IV) 、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (IV) などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0131】 ヘテロポリ化合物は、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニウム、ヒ素およびスズから選ばれる原子と、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる1種または2種以上の原子からなっている。具体的には、リンバナジン酸、ゲルマノバナジン酸、ヒ素バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、シリコノモリブデン酸、リンモリブデン酸、チタンモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素モリブデン酸、錫モリブデン酸、リントングステン酸、ゲルマノタングステン酸、錫タングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リントングストバナジン酸、ゲルマノタングストバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、ゲルマノモリブドタングストバナジン酸、リンモリブド

タングステン酸、リンモリブドニオブ酸、およびこれらの酸の塩、例えば周期表第1族または2族の金属、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等との塩、トリフェニルエチル塩等との有機塩が使用できるが、この限りではない。

【0132】上記のような(b-3)イオン化イオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせ用いられる。重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

【0133】(1)成分(A)と、(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物および(B-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の成分(B)（以下単に「成分(B)」という。）とを任意の順序で重合器に添加する方法。

【0134】(2)成分(A)と、成分(B-1)を予め接触させた触媒成分と、成分(B-3)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(3)成分(A)と成分(B-1)を予め接触させた触媒成分と、成分(B-1)及び成分(B-3)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、成分(B-1)は、同一でも異なってもよい。

【0135】(4)成分(A)と成分(B-1)と成分(B-3)を予め接触させた触媒成分と、成分(B-1)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、成分(B-1)は、同一でも異なってもよい。

【0136】(5)成分(A)と成分(B-2)とを予め接触させた触媒を重合器に添加する方法。

(6)成分(A)と成分(B-2)を予め接触させた触媒成分、および成分(B-1)又は(B-2)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、成分(B-2)は、同一でも異なってもよい。

【0137】本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0138】上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分(A)は通常 10^{-12} ~ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-10} ~ 10^{-3} モルになるような量で用いられる。

【0139】成分(b-1)は、成分(b-1)と、成分(A)

中の遷移金属原子(M)とのモル比[(b-1)/M]が、通常 0.01 ~ 100000 、好ましくは 0.05 ~ 50000 となるような量で用いられる。成分(b-2)は、成分(b-2)中のアルミニウム原子と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(b-2)/M]が、通常 10 ~ 500000 、好ましくは 20 ~ 100000 となるような量で用いられる。成分(b-3)は、成分(b-3)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(b-3)/M]が、通常 1 ~ 20 、好ましくは 1 ~ 10 となるような量で用いられる。

【0140】また、このようなオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常 -50 ~ $+200$ ℃、好ましくは 0 ~ 170 ℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧~ 100 kg/cm^2 、好ましくは常圧~ 50 kg/cm^2 の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0141】本発明に係るトナー用離型剤は、本発明に係る末端が変性されていてもよい低分子量エチレン系重合体からなるものである。この離型剤は、結着樹脂

(a)および着色剤(b)、ならびに必要に応じて帯電制御剤などとともに静電荷像現像用のトナーの成分として用いられる。この離型剤の数平均分子量は、 300 ないし 2000 の範囲、好ましくは 400 ないし 1000 の範囲である。

【0142】上記の結着樹脂(a)は、静電荷像の現像材に一般的に配合される熱可塑性樹脂からなるものであれば、いずれでもよく、特に制限されない。例えば、スチレン樹脂、スチレン-アクリルエステル共重合体、アクリル樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、ケトン樹脂、マレイン酸樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、クマロン樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、テルペン樹脂、ポリビニルブチラール、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ロジン樹脂等からなるものが挙げられる。これらの中では、適当な軟化点(90 ℃~ 120 ℃)で定着性が良いスチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリエステル芳香族樹脂、およびエポキシ樹脂が特に好ましい。

【0143】上記(b)の着色剤は、静電荷像の現像材に一般的に配合されるものであればいずれでもよく、特に制限されない。例えば、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、アニリンブルー、アルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、キノリンイエロー、ランプブラック、ローズベンガル、ジアゾイエロー、ローダミンBレーキ、カーミン6B、キナクリドン誘導体等の顔料または染料が挙げられ、これらは1種単独でも2種以上を組合せても用いられる。

【0144】本発明のトナー用離型剤の配合割合は、通常、結着樹脂／着色剤／帯電制御剤／本発明の離型剤の比が、重量比で100/1~10/0.5~40程度であり、好ましくは100/1~6/0.5~2/10~20である。

【0145】本発明に係る顔料分散剤は、本発明に係る末端が変性されていてもよい低分子量エチレン系重合体からなるものである。この分散剤は、顔料と混合し、次に被着色樹脂と混合した後、押出機により混練および造粒し、ドライカラー、カラーコンパウンドまたはマスターバッチとして使用される。

【0146】上記顔料分散剤の配合割合は、顔料100重量部に対して通常25ないし200重量部、好ましくは50ないし150重量部の範囲である。数平均分子量は、1000ないし5000の範囲であり、好ましくは1500ないし3000の範囲である。

【0147】使用し得る被着色樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン、ABSなどのスチレン系樹脂、ビスフェノール-Aとホスゲンから得られるポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリ塩化ビニルなどの熱可塑性樹脂およびフェノール樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を挙げることができる。

【0148】特に、本発明の顔料分散剤は、熱可塑性樹脂に対して好適に用いることができる。使用し得る顔料は、従来から合成樹脂の着色に知られている全ての顔料に使用することが出来る。顔料として具体的に例示すると、アルミニウム、銀、金など金属類；炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどの炭酸塩；ZnO、TiO₂などの酸化物；Al₂O₃・nH₂O、Fe₂O₃・nH₂Oなどの水酸化物；CaSO₄、BaSO₄などの硫酸塩；Bi(OH)₃などの硝酸塩；PbCl₂などの塩化物；CaCrO₄、BaCrO₄などのクロム酸塩；CoCrO₄などの亜クロム酸塩、マンガン酸塩および過マンガン酸塩；Cu(BO)₂などの硼酸塩；Na₂U₂O₇・6H₂Oなどのウラン酸塩；K₃Co(NO₂)₆・3H₂Oなどの亜硝酸塩；SiO₂などの珪酸塩；CuAsO₃・Cu(OH)₂などのひ酸塩および亜ひ酸塩；Cu(C₂H₃O₂)₂・Cu(OH)₂などの酢酸塩；(NH₄)₂MnO₂(P₂O₇)₂などの燐酸塩；アルミ酸塩、モリブデン酸塩、亜鉛酸塩、アンチモン酸塩、タングステン酸塩セレン化合物、チタン酸塩、シアン化鉄塩、フタル酸塩、CaS、ZnS、CdSなどの無機顔料、コチニール・レーキ、マダー・レーキなどの天然有機顔料、ナフトール・グリーンY、ナフトール・グリーンBなどのニトロソ顔料；ナフトールエロース、ピグメント・クロリン2Gなどのニトロ顔料；パーマネント・レッド4R；ハンザエロー、ブリリアント・カーミン68、スカーレット2Rなどのアゾ顔料；マ

カイン・グリーン、ローダミンBなどの塩基性染料レーキ、アシッド、グリーンレーキ、エオシン・レーキなどの酸性染料レーキ、アリザリン・レーキ、ブルブリン・レーキ、などの媒染染料レーキ、チオ・インジゴ・レッドB、インタンスレン・オレンジなどの建染染料顔料、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどのフタロシアニン顔料などの有機顔料などが挙げられる。

【0149】本発明の顔料分散剤は、ドライカラー法による着色、カラーコンパウンド法による着色またはマスターバッチ法による着色のいずれかの方法による着色にも利用できるが、なかでもマスターバッチ法に特に好ましく利用することができる。

【0150】本発明に係るポリ塩化ビニル樹脂用滑剤は、本発明に係る末端が変性されていてもよい低分子量エチレン系重合体からなるものである。本発明の滑剤を用いたポリ塩化ビニル組成物において、滑剤の配合割合はポリ塩化ビニル100重量部に対し、0.05重量部ないし5重量部の範囲で、好ましくは0.1重量部ないし3重量部である。また、滑剤として用いられる重合体は、数平均分子量が400ないし4000重量部の範囲にあり、好ましくは500ないし1000重量部の範囲であり、さらに、末端を変性した変性体を用いる場合には、この変性体の酸価が2ないし70の範囲にあり、好ましくは、酸価10から50の範囲である。変性体の酸価が70以上のときは、滑剤の初期滑性が低下し、10以下では粘着性防止効果が低下する。また、滑剤の数平均分子量が400以下では金属に対する粘着性防止効果が劣り、4000以上では、初期および後期全般で滑性が低下する。また、滑剤の配合量割合においては、0.05重量部以下では滑性効果が不足し、5重量部以上では滑性が過剰になり、組成物の可塑性が困難になる。

【0151】上記の変性体を滑剤として使用するために、本発明に係る低分子量エチレン系重合体の重合体鎖の片側末端ビニル基またはビニリデン基含有オリゴマーを変性するモノマーとして、不飽和カルボン酸またはその無水物が挙げられ、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、3-シクロヘキセンカルボン酸、4-シクロヘキセンカルボン酸、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸などを挙げることができる。

【0152】本発明のポリ塩化ビニル樹脂添加剤を含むポリ塩化ビニル樹脂は、ポリ塩化ビニル、またはポリ塩化ビニルにポリエチレン、ポリプロピレン、ABS樹脂、MBS樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリメチルメタアクリレートなどを混合したものであっても差し使えない。また、これらの組成物には、さらに耐熱安定剤を配合してもよい。

【0153】使用しうる耐熱安定剤としては、ポリ塩化ビニル樹脂に対し安定化効果を示すものであれば何でも

よく、例えば、鉛化合物、カドミウム化合物、バリウム化合物、カルシウム化合物、亜鉛化合物、有機スズ化合物、エポキシ化合物、キレーター等およびこれらの混合物が使用される。

【0154】本発明滑剤を含むポリ塩化ビニル組成物は、さらに他の滑剤、充填剤、顔料、染料、可塑剤、帯電防止剤、耐候安定剤を含んでもよい。本発明に係る滑剤を含む組成物は、初期滑性が優れるため、金属に対する粘着性が軽減され、安定に成形でき、連続運転を長時間にわたって、行うことができる。

【0155】本発明に係る低分子量エチレン系重合体は、ワックスなどの公知の低分子量ポリエチレンが用いられる用途に広く利用することができる。この際には、必要に応じて種々の添加剤を添加して用いることもできる。たとえば本発明に係る低分子量エチレン系重合体を塗料改質剤として用いると、塗膜表面を改質することができ、たとえば艶消し効果に優れ、塗膜の耐摩耗性を向上させることができ、木工塗料に高級感を付与することができ、耐久性を向上させることができる。

【0156】また本発明に係る低分子量エチレン系重合体をカーワックス、フロアーポリッシュなどの艶出し剤として用いると、光沢に優れ、塗膜物性を向上させることができる。

【0157】本発明に係る低分子量エチレン系重合体は樹脂成形用離型剤として好適であり、熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂に離型性を付与して成形サイクルを向上させることができる。

【0158】本発明に係る低分子量エチレン系重合体はゴムとの相溶性に優れており、ゴムに離型性を付与し、粘度調整をするゴム加工助剤として好適であり、ゴム加工助剤として用いたときにはフィラーおよび顔料の分散性を向上させ、ゴムに離型性、流動性を付与するのでゴム成形時の成形サイクル、押出特性を向上させることができる。

【0159】本発明に係る低分子量エチレン系重合体は紙の滑性、表面改質を改良する紙質向上剤として好適であり、紙質向上剤として用いたときには、防湿性、光沢、表面硬度、耐ブロッキング性、耐摩耗性を向上させることができ、紙に高級感を付与し、耐久性を向上させることができる。

【0160】本発明に係る低分子量エチレン系重合体はインキ用耐摩耗性向上剤として好適であり、耐摩耗性向上剤として用いたときには、インキ表面の耐摩耗性、耐熱性を向上させることができる。本発明に係る低分子量エチレン系重合体は繊維加工助剤として好適であり、繊維を樹脂加工する際に繊維加工助剤として用いたときには、繊維に柔軟性、滑性を付与することができる。

【0161】本発明に係る低分子量エチレン系重合体はホットメルト添加剤として好適であり、ホットメルト接着剤に耐熱性、流動性を付与することができる。自動

車、建材などの耐熱性が要求される分野でのホットメルト接着剤の品質を向上させることができる。本発明に係る低分子量エチレン系重合体は電気絶縁剤として好適であり、たとえばフィルムコンデンサーの電気絶縁性、耐熱性を向上させることができる。本発明に係る低分子量エチレン系重合体はクレヨン、ローソクなどの天然ワックスへの配合剤として好適であり、表面硬度および軟化点を向上させることができる。

【0162】

【発明の効果】本発明の低分子量エチレン系重合体は、重合体鎖の片側末端に反応性を有するビニル型またはビニリデン型の不飽和結合を有するため、各種変性手法によって、任意の官能基を付与することができる。

【0163】このような重合体およびその変性体は、高温離型性が優れ、かつ低温定着性が優れたトナー離型剤を提供することができる。また、前記重合体およびその変性体は、顔料分散性にすぐれた顔料分散剤を提供することができる。

【0164】さらに、前記重合体およびその変性体は、初期滑性に優れたポリ塩化ビニル樹脂用滑剤を提供することができる。

【0165】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0166】なお、本実施例において、極限粘度 $[\eta]$ は、135℃、デカリン中で測定した。分子量分布 (M_w/M_n) は、ミリポア社製GPC-150を用い以下のようにして測定した。

【0167】分離カラムとして、カラムサイズが直径27mm、長さ600mmであるTSK GNH HTを用い、カラム温度を140℃とし、移動相には α -ジクロルベンゼン(和光純薬)および酸化防止剤としてBHT(武田薬品)0.025重量%を用い、1.0ml/分で展開させ、試料濃度を0.1重量%とし、試料注入量を500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンには、東ソー社製のものをを用いた。

【0168】末端カルボニルの定量は、酸価を求めることで代用した。酸価は、水酸化カリウム中和法を用い、JIS K-5902に準じた。

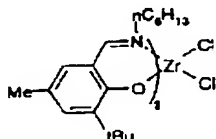
【0169】

【合成例1】十分に窒素置換した内容積2LのSUS製オートクレーブにヘキサン1Lを装入した。ついで系内の温度を120℃に昇温した後、メチルアルミノキサン1.25mmol、および化合物(A-1)0.001mmolをエチレンで圧入することにより重合を開始した。その後エチレンを連続的に供給することにより、全圧を30kg/cm²に保ち、120℃で15分間重合を行なった。少量のメタノールを系中に添加することに

より重合を停止した後、未反応のエチレンをパージした。得られたポリマー溶液を大過剰のメタノール中に投入することにより重合体を析出させた。ポリマーを濾過により回収し、80℃で10時間減圧乾燥した。その結果、極限粘度 $[\eta]$ が0.11dl/gであり、 M_n が900、 M_w/M_n が1.9、1000炭素当りのビニル基数が14.6個のポリエチレンオリゴマー55.2gが得られた。

【0170】

【化19】



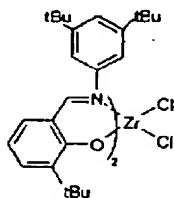
化合物 (A-1)

【0171】

【合成例2】十分に十分に窒素置換したSUS製2Lオートクレーブに、室温でヘプタン850mlを装入し、50℃まで昇温した。続いて50℃に保ったまま圧力が5.5kg/cm²Gになるまでプロピレンを装入し、さらに全圧が8kg/cm²Gになるまでエチレンで加圧した。その後、メチルアルミノキサン1.25mmol、化合物(A-2)を0.001mmolを圧入し、重合を開始した。連続的にエチレンを供給しながら50℃で15分重合を行なった。少量のメタノールを加えて重合を停止したのち、未反応のモノマーをパージした。得られたポリマー溶液を大過剰のメタノールに投入し、重合体を析出させた。得られた重合体を濾過により回収し、130℃で10時間減圧乾燥した。その結果、極限粘度 $[\eta]$ が0.40dl/gであり、プロピレン含量が4.5mol%、 M_n が1600、 M_w/M_n が1.9、1000炭素当りのビニル基及びビニリデン基数が7.2個のオリゴマー36.5gが得られた。

【0172】

【化20】



化合物 (A-2)

【0173】

【合成例3】[末端不飽和結合の変性]十分に窒素置換し

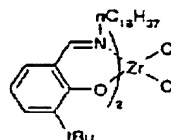
た100mlのSUS製オートクレーブに、合成例2で得たオリゴマー25gとSnCl₂·2H₂O 0.41gを装入し、230℃で5時間攪拌した。その後、溶解した無水マレイン酸5.9gと、テトラメチルピペリジニトロオキシド3mgを装入し、窒素で5kg/cm²Gに加圧し20分間反応させた。サンプルが溶解した状態で少量ずつ取り出して大過剰のシクロヘキサン中に投入し、不溶物を濾過によって取り除いた。濾液中のシクロヘキサンを減圧留去した後、得られた残留物を100℃で10時間減圧乾燥した。この結果、末端を無水マレイン酸変性した変性体25.5gを得た。

【0174】

【合成例4】十分に十分に窒素置換したSUS製2Lオートクレーブに、室温でヘプタン850mlを装入し、50℃まで昇温した。続いて50℃に保ったまま圧力が5.5kg/cm²Gになるまでプロピレンを装入し、さらに全圧が8kg/cm²Gになるまでエチレンで加圧した。その後、メチルアルミノキサン1.25mmol、化合物(A-3)を0.001mmolを圧入し、重合を開始した。連続的にエチレンを供給しながら50℃で15分重合を行なった。少量のメタノールを加えて重合を停止したのち、未反応のモノマーをパージした。得られたポリマー溶液を大過剰のメタノールに投入し、重合体を析出させた。得られた重合体を濾過により回収し、130℃で10時間減圧乾燥した。その結果、極限粘度 $[\eta]$ が0.20dl/gであり、プロピレン含量が3.8mol%、 M_n が2300、 M_w/M_n が2.0、1000炭素当りのビニル基及びビニリデン基数が5.5個のオリゴマー28.7gが得られた。

【0175】

【化21】



化合物 (A-3)

【0176】

【合成例5】[末端不飽和結合の変性]合成例4で得られたオリゴマーを用いて合成例3と同様に処理した結果、末端を無水マレイン酸変性した変性体23.1gを得た。

【0177】

【表1】

合成したPEオリゴマーの基本物性

	Mw	Mn	Mw/Mn	1000炭素当たり のビニル基数(個/ 1000C)	アセレン 含 量 (mol%)	酸価 mgKOH /g
合成例1	1700	900	1.9	14.6	—	—
合成例2	3000	1600	1.9	7.2	4.5	—
合成例3	—	—	—	—	—	20
合成例4	4600	2300	2.0	5.5	3.8	—
合成例5	—	—	—	—	—	17

【0178】

【実施例1】 バインダー用樹脂（三井化学（株）製、CPR-100）87部とカーボンブラック（MA100；三菱化学製）8.0部、帯電調整剤（BONTRON S-34；オリエント化学工業社製）1.0部、合成例1で合成したポリエチレンオリゴマー5.0部をヘンシェルミキサーで予備混合した後、2軸混練機を用い、120℃に設定して混練した後、冷却、粗粉碎、微粉碎し、さらに分級器で分級し6.0～18.0μmのトナーを得た。次いで、上記トナーに対して、疎水性シリカ（R-972、アエロジル社製）を0.4重量%となる割合で外部から添加して、これをヘンシェルミキサーにより混合してトナーを得た。上記により得られたトナーを評価した結果、最低定着温度（A）は、135℃、オフセット発生温度（B）は、240℃以上であった。

【0179】これらの評価方法を以下のようにして行った。

最低定着温度（A）

市販の電子写真複写機を適宜変更した複写機にて未定着画像を作成した後、この未定着画像を市販の複写機の定着部を適宜変更した熱ローラー定着装置を用いて定着させた。熱ローラーによる定着速度を210mm/secとし、熱ローラーの温度を5℃ずつ変化させてトナーの定着を行った。得られた定着画像を砂消しゴム（トンボ鉛筆社製）により、0.5Kgの荷重をかけ、10回摩擦させ、摩擦試験を行った。この摩擦試験前後の画像濃度をマクベス式反射濃度計により測定した。各温度での画像濃度の変化率が70%以上となった最低の定着温度をもって最低定着温度とした。なお、ここで用いた熱ローラー定着装置はシリコーンオイル供給機構を有しないものである。また、環境条件は、常温常圧（温度22℃、相対湿度55%）とした。

【0180】オフセット発生温度（B）

耐オフセット性の評価は、上記最低定着温度の測定に準じて行った。すなわち、上記複写機にて未定着画像を作成した後、トナー像を転写して上述の熱ローラー定着装置により定着処理を行った。次いで、白紙の転写紙を同様の条件下で、当該熱ローラー定着装置に送って、転写紙上にトナー汚れが生ずるか否かを目視観察する操作を行った。この操作を、前記熱ローラー定着装置の熱ローラーの設定温度を順次上昇させながら複数回繰り返した。トナーによる汚れの生じた最低の設定温度をもって

オフセット発生温度とした。また、環境条件は、常温常圧（温度22℃、相対湿度55%）とした。

【0181】

【実施例2】合成例3で得たオリゴマーを卓上粉碎機で微粉末化（50%粒径80μm）し、180℃で溶解し、これにフタロシアニンブルー100重量部を、混練しながら徐々に添加して半径約2.5cmの球状混練物を得た。この混練固形物を130℃の3本ロール混練機に供給し、その通過時間および吐出量より吐出速度を計算した。さらに、この混練組成物およびポリスチレン（GPPSと称す、日本ポリスチレン（株）製、商品名トーボレックス）あるいはABS（住友化学工業（株）製、クラスチックMH）を、混練成形物中の顔料濃度が1wt%になるような割合で、GPPSについては190℃、ABSについては230℃で、50rpmの速度で回転している20mmφ押出機に供給して混練後、マスターバッチを得た。押出加工性は、この時のストランドの表面状態及びストランド径の均一性を目視判定することにより評価した。

【0182】また、顔料分散剤およびマスターバッチフィルムの透明性については、GPPSを基材とするマスターバッチを用いて、プレス温度190℃の条件下でプレス加工し、0.1mmのマスターバッチフィルムを得た。このマスターバッチフィルム中の顔料分散剤を、画像処理機（東洋インキ社製、Luzex450）で測定した。また、得られたフィルムの濁り度をフィルムヘイズとして測定した。この値が小さいもの程、透明性が良好である。

【0183】評価結果は以下の通りであった。

フィルム性能

顔料分散性：50μm以下の粒子数が1.00×10³

個/cm²以下

ヘイズ：25%

作業性

三本ロール吐出速度：0.085g/min.

押出加工性：GPPSまたはABSを用いた場合のいずれも良好

【0184】

【実施例3】ポリ塩化ビニル（大洋塩ビ（株）製、商品名TH-1000、重合度=1000）100重量部、ジオクチル錫ジメルカプタイド（商品名OT-4、東京ファインケミカル（株）製）2.5重量部および合成例

5で得たオリゴマー1重量部をヘンシェルミキサーで90℃、3分混合した。得られた混合物を2本ロールで混練し、滑性を評価した。ゲル化時間については、ロール間に試料を投入し、投入試料が熔融し、シート状になってロールに巻き付くまでの時間を測定することで評価した。ロールへの粘着防止効果については、試料をロールに投入し、2分間ミキシング後、ロールを停止し、ロール停止後5、10、15、20、30分後のシートの剥離しやすさを観察することで評価した。この結果は、表2において剥離性の良好なものを○、剥離しにくいものを△、剥離不可のものを×として表示した。なお、ロー

ル操作は、以下の条件で行った。

ロール径 : 8インチ

表面温度 : 190~195℃

ロール間隔 : 0.4mm

ロール回転数 : 18rpm/20rpm (前ロール/後ロール)

試料量 : 150g/1回

結果を表2に示す。

【0185】

【表2】

滑剤	ゲル化時間 (秒)	ロールからの剥離性				
		5分	10分	15分	20分	30分
合成例5	18	○	○	○	○~△	○~△

フロントページの続き

(72)発明者 三 谷 誠

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井化学株式会社内

(72)発明者 藤 田 照 典

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井化学株式会社内